(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2003-12619 (P2003-12619A)

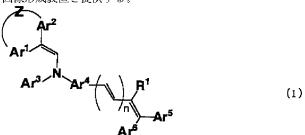
(43)公開日 平成15年1月15日(2003.1.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号		FΙ				テ	-71-ド(参考	§)
C 0 7 C 217/9	14		C 0	7 C 2	217/94			2H068	}
C 0 7 D 219/0	02		C 0	7 D 2	219/02			4 C 0 3 4	Į
311/8	30			3	311/80			4 C 0 6 2	2
335/1	.0			3	335/10			4H006	j
G03G 5/0	06 311		G 0	3 G	5/06		311		
·		審查請求	未請求	請求	項の数7	OL	(全 48 頁)	最終頁に	:続く
(21)出願番号	特願2001-201137(P2001	-201137)	(71)	出願人	00000	5049			
					シャー	-プ株式	会社		
(22)出願日	平成13年7月2日(2001.7	7.2)			大阪府	7大阪市	阿倍野区長池	町22番22号	
			(72)	発明者	1 小幡	孝嗣			
					大阪府	 大阪市	阿倍野区長池	町22番22号	シ
					ヤーブ	/株式会	社内		
			(72)	発明者	近藤	晃弘			
					大阪府	大阪市	阿倍野区長池	町22番22号	シ
						が株式会			
			(74)	代理人	10007		•		
			(,,,,				圭一郎		
					21.4				
								最終頁に	:続く

(54) 【発明の名称】 エナミン化合物、それを用いた電子写真感光体および画像形成装置

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 高感度で、充分な光応答性を有し、耐久性に 優れた有機光導電性材料であるエナミン化合物、それを 用いた電子写真感光体および画像形成装置を提供する。 【解決手段】 一般式1のエナミン化合物、およびこれを電荷輸送物質3として導電性支持体1上の電荷輸送層6に含有させて作製した電子写真感光体。



(Ar¹およびAr²は各々アリール基または複素環基 を、ZはAr¹およびAr²と共に環を形成する原子群 を、Ar³およびAr⁴は各々アリール基、複素環基、ア ラルキル基またはアルキル基を、Ar⁵およびAr⁶は各 * 合物。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示されるエナミン化* 【化1】

$$Ar^{3} \qquad Ar^{4} \qquad R^{1}$$

$$Ar^{3} \qquad Ar^{4} \qquad Ar^{5}$$

$$Ar^{5} \qquad Ar^{5}$$

(式中、ArlおよびArlは、各々置換基を含んでもよ いアリール基または置換基を含んでもよい複素環基を示 す。Zは、Ar¹およびAr²と共に環を形成するために 必要な原子群を示す。Ar3およびAr4は、各々置換基 を含んでもよいアリール基、置換基を含んでもよい複素 環基、置換基を含んでもよいアラルキル基または置換基 を含んでもよいアルキル基を示す。Ar5およびAr 6は、各々、水素原子、置換基を含んでもよいアリール 基、置換基を含んでもよい複素環基、置換基を含んでも※

※よいアラルキル基または置換基を含んでもよいアルキル 基を示す。Ar5およびAr6は共に環を形成してもよ い。R1は水素原子または置換基を含んでもよいアルキ ル基を示す。nは0~2の整数を示す。)

【請求項2】 前記一般式(1)で示されるエナミン化 合物が、下記一般式(2)で示されることを特徴とする 請求項1記載のエナミン化合物。

【化2】

(式中、a, b, cおよびdは、各々置換基を含んでも 炭素数1~3のアルコキシ基、置換基を含んでもよい炭 素数1~3のアルキル基を含むジアルキルアミノ基、ハ ロゲン原子または水素原子を示し、j, 1およびmは各 々1~4の整数、kは1~5の整数を示す。ただし、 j, k, 1およびmが2以上のとき、対応するa, b, cおよびdは各々同一でも異なってもよく、互いに環を 形成してもよい。Xは環を形成するために必要な原子群 で、置換基を含んでもよいアルキル鎖、置換基を含んで もよい不飽和アルキル鎖、ヘテロ原子を含むアルキル 鎖、O, S, Se, $N-R^2$, Si $-R^3$ 2またはSO2を \star 40

★示し、R²は置換基を含んでもよい炭素数1~5のアル よい炭素数1~5のアルキル基、置換基を含んでもよい 30 キル基または置換基を含んでもよいアリール基を示し、 R3は置換基を含んでもよい炭素数1~5のアルキル 基、置換基を含んでもよい炭素数1~5のアルコキシ 基、置換基を含んでもよいアリール基またはハロゲン原 子を示す。Ar⁵、Ar⁶、R¹およびnは前記一般式 (1)において定義したものと同義である。)

【請求項3】 前記一般式(1)で示されるエナミン化 合物が、下記一般式(3)で示されることを特徴とする 請求項1記載のエナミン化合物。

【化3】

$$\mathbf{a}_{m} \qquad \mathbf{c}_{k} \qquad \mathbf{Ar^{5}} \qquad (3)$$

(式中、eは置換基を含んでもよい炭素数1~5のアル☆50☆キル基、置換基を含んでもよい炭素数1~3のアルコキ

8/20/2008, EAST Version: 2.3.0.3

シ基、置換基を含んでもよい炭素数 $1 \sim 3$ のアルキル基を含むジアルキルアミノ基、ハロゲン原子または水素原子を示し、iは $1 \sim 6$ の整数を示す。ただし、iが 2以上のとき、eは各々同一でも異なってもよく、互いに環を形成してもよい。 $A r^5$ 、 $A r^6$, R^1 , n, a, b, c, k, l, mおよびXは前記一般式(1)および(2)において定義したものと同義である。)

【請求項4】 導電性支持体上に設けられた感光層中に、電荷輸送物質として請求項1~3のいずれかに記載のエナミン化合物を含有することを特徴とする電子写真 10 感光体。

【請求項5】 前記感光層が、少なくとも、電荷発生物質を含有する電荷発生層と、前記電荷輸送物質を含有する電荷輸送層とを有する積層構造であることを特徴とする請求項4記載の電子写真感光体。

【請求項6】 前記導電性支持体と感光層との間に中間層を設けたことを特徴とする請求項4または5記載の電子写真感光体。

【請求項7】 請求項4~6のいずれかに記載の電子写真感光体を備えていることを特徴とする画像形成装置。 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は有機光導電性材料、 それを用いた電子写真感光体および画像形成装置に関す る。

[0002]

【従来の技術】近年、有機光導電性材料は幅広く研究開発され、電子写真感光体(以下、単に「感光体」とも称す)に利用されるだけでなく、静電記録素子、センサ材料、有機EL(EL:Electroluminescent)素子などへ30の応用が始まっている。また、有機光導電性材料を用いた電子写真方式の利用は、複写機の分野に限らず、従来では写真技術が使われていた印刷版材、スライドフィルム、マイクロフィルムなどの分野へも広がり、レーザ、LED(Light Emitting Diode)、CRT(Cathode Ray Tube)を光源とする高速プリンタにも応用されている。したがって、有機光導電性材料およびそれを用いた電子写真感光体に対する要求は高度で幅広いものになりつつある

【0003】従来から、電子写真感光体としてはセレン、酸化亜鉛、カドミウムなどの無機系の光導電性材料を主成分とする感光層を有する無機感光体が広く用いられている。該無機感光体は感光体としてのある程度の基礎特性は備えているが、成膜が困難で、可塑性が悪く、製造コストが高いなどの問題がある。また無機系の光導電性材料は一般に毒性が強く、製造上および取扱い上、大きな制約がある。

【0004】これに対し、有機系の光導電性材料を用い 有する感光体が求められる。そこで、表面層を強くして た有機感光体は成膜性がよく、可撓性も優れている上 耐久性を向上させるために、電荷輸送層中のバインダ権 に、軽量で、透明性もよく、適当な増感方法により広範 50 脂の含有量を高くすると、光応答性が低下してしまう。

囲の波長域に感度を示す感光体の設計が容易であるなどの利点を有していることから、次第に電子写真感光体の主力として開発されてきている。従来の有機感光体は感度および耐久性に欠点があったが、電荷発生機能と電荷輸送機能とをそれぞれ別々の物質に分担させた機能分離型電子写真感光体によって著しく改善されている。このような機能分離型感光体において、各々電荷発生物質と電荷輸送物質は材料選択範囲が広く、任意の特性を有する電子写真感光体を比較的容易に作製できるという利点も有している。

4

【0005】このうち、電荷発生機能を担当する物質である電荷発生物質としては、フタロシアニン顔料、スクアリリウム色素、アゾ顔料、ペリレン顔料、多環キノン顔料、シアニン色素、スクアリン酸染料、ピリリウム塩系色素などの多種の物質が検討され、耐光性が強く電荷発生能力が大きい種々の物質が提唱されている。

【0006】一方、電荷輸送機能を担当する物質である電荷輸送物質としては、たとえば特公昭52-4188号公報に開示のピラゾリン化合物、特開昭54-59143号公報、特開昭54-150128号公報、特公昭55-42380号公報および特開昭55-52063号公報に開示のヒドラゾン化合物、特公昭58-32372号公報および特開平2-190862号公報に開示のトリフェニルアミン化合物、特開昭54-151955号公報および特開昭58-198043号公報に開示のスチルベン化合物などが知られている。最近では縮合多環式炭化水素をその中心母核に持つ、ピレン誘導体、ナフタレン誘導体、特開平7-48324号公報に開示のターフェニル誘導体なども開発されている。

0 【0007】これらの電荷輸送物質には、

- 1) 光および熱に対して安定であること。
- 2) コロナ放電により発生するオゾン、NO₃、硝酸などに対して安定であること、
- 3)高い電荷輸送能力を有すること、
- 4) 有機溶剤や結着剤との相溶性が高いこと、
- 5)製造が容易で安価であること

などが要求される。しかし、従来の電荷輸送物質は前記 要求の一部は満足するが、すべてを高いレベルで満足す るには至っていない。

3 【0008】特に、高い電荷輸送能力を有することが強く求められている。すなわち、電荷輸送物質をバインダ樹脂とともに分散させて構成した電荷輸送層が感光体の表面層となる場合、複写機やレーザビームプリンタに搭載して用いる際に、クリーニングブレード、帯電ローラなどの機能部材によってその一部を削取られることを余儀なくされる。複写機やレーザビームプリンタの高耐久化のためには、それらの機能部材に対して強い表面層を有する感光体が求められる。そこで、表面層を強くして耐久性を向上させるために、電荷輸送層中のバインダ樹のたの全を書き直くまえた。半度等性が低下してしまる。

これは電荷輸送物質の輸送能力自体が小さいためである。光応答性が悪いと、感光体の表面電位が充分に減衰していない状態で繰返し使用することとなり、残留電位上昇に伴う電位変化が増大し、早期に画像品質の低下を招くなどの弊害を伴う。

【0009】また最近ではデジタル複写機、プリンタなどの電子写真装置の小型化、高速化が進み、感光体特性として高速化に対応した高感度化も要求され、電荷輸送物質としてはますます高い電荷輸送能力が求められている。

【0010】このような要求を満たす電荷輸送物質として、特開平2-51162号公報および特開平10-69107号公報に開示のエナミン化合物を挙げることができる。これらのエナミン化合物は電荷輸送能力が高く、これらを用いた感光体は高感度で耐久性のよいものとなっている。

【0011】また感光体の特性としては、低温環境下で*

$$Ar^{3} \qquad Ar^{4} \qquad R^{1}$$

$$Ar^{5} \qquad Ar^{5}$$

【0015】(式中、Ar¹およびAr²は、各々置換基を含んでもよいアリール基または置換基を含んでもよい複素環基を示す。Zは、Ar¹およびAr²と共に環を形成するために必要な原子群を示す。Ar³およびAr²は、各々置換基を含んでもよいアリール基、置換基を含んでもよい複素環基、置換基を含んでもよいアラルキル基または置換基を含んでもよいアルキル基を示す。Ar⁵およびAr³は、各々、水素原子、置換基を含んでもよいアリール基、置換基を含んでもよい複素環基、置換基を含んでもよいアリール基、置換基を含んでもよい複素環基、置換基を含んでもよいアルキル基を示す。Ar⁵およびAr⁵は共に環を形成してもよい。R¹は水素原子または置換基を含んでもよいアルキル基を示す。nは0~2の整数を示す。)※

*用いた場合にも感度が低下しないことが求められるが、 このような特性までも実現する電荷輸送物質は得られて いない。

[0012]

(4)

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、帯電電位が高く高感度で、低温環境下および高速プロセスにおいて充分な光応答性を有し、かつ耐久性に優れ、電子写真感光体、センサ材料、EL素子および静電記録素子などにも使用可能な有機光導電性材料であるエナミン化10合物、それを用いた電子写真感光体および画像形成装置を提供することである。

[0013]

【課題を解決するための手段】本発明は、下記一般式 (1)で示されるエナミン化合物である。

[0014]

【化4】

※【0016】本発明に従えば、前記一般式(1)で示される構造を有することによって、電荷移動度の高い有機系の光導電性材料であるエナミン化合物を、無機系の光導電性材料と比べて低コストで得ることができる。この30ように移動度の高いエナミン化合物を有機光導電性材料として電子写真感光体、センサ材料、EL素子および静電記録素子などに使用すれば、応答性の優れたデバイスを提供することができる。

【0017】また本発明は、前記一般式(1)で示されるエナミン化合物が、下記一般式(2)で示されることを特徴とする。

[0018]

【化5】

【0019】(式中、a,b,cおよびdは、各々置換 ★んでもよい炭素数1~3のアルキル基を含むジアルキル基を含んでもよい炭素数1~5のアルキル基、置換基を アミノ基、ハロゲン原子または水素原子を示し、j,1 含んでもよい炭素数1~3のアルコキシ基、置換基を含★50 およびmは各々1~4の整数、kは1~5の整数を示

す。ただし、j, k, 1およびmが2以上のとき、対応するa, b, cおよびdは各々同一でも異なってもよく、互いに環を形成してもよい。Xは環を形成するために必要な原子群で、置換基を含んでもよいアルキル鎖、電換基を含んでもよい不飽和アルキル鎖、 Λ テロ原子を含むアルキル鎖、O, S, Se, N- R^2 , Si- R^3 2 またはSO2を示し、 R^2 は置換基を含んでもよい炭素数 1~5のアルキル基または置換基を含んでもよいアリール基を示し、 R^3 は置換基を含んでもよい炭素数 1~5

*のアルキル基、置換基を含んでもよい炭素数1~5のアルコキシ基、置換基を含んでもよいアリール基またはハロゲン原子を示す。Ar⁵、Ar⁶,R¹およびnは前記一般式(1)において定義したものと同義である。)

8

【0020】また本発明は、前記一般式(1)で示されるエナミン化合物が、下記一般式(3)で示されることを特徴とする。

[0021]

【化6】

【0022】(式中、eは置換基を含んでもよい炭素数 1~5のアルキル基、置換基を含んでもよい炭素数 1~3のアルコキシ基、置換基を含んでもよい炭素数 1~3のアルキル基を含むジアルキルアミノ基、ハロゲン原子または水素原子を示し、iは1~6の整数を示す。ただし、iが2以上のとき、eは各々同一でも異なってもよく、互いに環を形成してもよい。Ar⁵、Ar⁶、R¹、n、a、b、c、k、1、mおよびXは前記一般式(1)および(2)において定義したものと同義である。)

【0023】本発明に従えば、前記一般式(2)または(3)で示される構造を有することによって、特に電荷30移動度の高い有機系の光導電性材料であるエナミン化合物を、無機系の光導電性材料と比べて低コストで得ることができる。このように移動度の高いエナミン化合物を有機光導電性材料として電子写真感光体、センサ材料、EL素子および静電記録素子などに使用すれば、応答性の優れたデバイスを提供することができる。

【0024】また本発明は、導電性支持体上に設けられた感光層中に、電荷輸送物質として前記エナミン化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体である。

【0025】本発明に従えば、前記一般式(1)~(3)で示される電荷移動度の高いエナミン化合物を電荷輸送物質として感光層中に含有させることによって、高感度で、低温環境下および高速プロセスにおいても充分な光応答性を有する電子写真感光体を得ることができる。また、そのような移動度の高いエナミン化合物を用いることによって、従来公知の電荷輸送物質を用いる場合より高い比率でバインダ樹脂を加えることができ、耐刷性を向上して耐久性の高い電子写真感光体を得ることができる。

※【0026】また本発明は、前記感光層が、少なくと

 $1\sim5$ のアルキル基、置換基を含んでもよい炭素数 $1\sim20$ も、電荷発生物質を含有する電荷発生層と、前記電荷輸 3のアルコキシ基、置換基を含んでもよい炭素数 $1\sim3$ 送物質を含有する電荷輸送層とを有する積層構造である のアルキル基を含むジアルキルアミノ基、ハロゲン原子 ことを特徴とする。

【0027】本発明に従えば、前記一般式(1)~

(3)で示される電荷移動度の高いエナミン化合物を電荷輸送層に含有させることによって、高感度で耐久性に優れた積層型の電子写真感光体を提供することができる。

【0028】また本発明は、前記導電性支持体と感光層 との間に中間層を設けたことを特徴とする。

30 【0029】本発明に従えば、導電性支持体と感光層との間に中間層を設けることによって、感光層の保護機能を付与するとともに、感光層と導電性支持体との接着性および感光層の塗布性を高めることができる。また、導電性支持体から感光層への電荷の注入、レーザ光の基板反射が主原因と考えられる干渉縞の発生などを防止することができる。

【0030】また本発明は、前記電子写真感光体を備えていることを特徴とする画像形成装置である。

【0031】本発明に従えば、前述のようなエナミン化 40 合物を電荷輸送物質として含有する電子写真感光体を備 えることによって、高感度で耐久性に優れ、低温環境下 および高速プロセスで用いた場合にもその電気特性が低 下しない画像形成装置を提供することができる。

[0032]

【発明の実施の形態】本発明のエナミン化合物は、下記一般式(1)で示される。

[0033]

【化7】

8/20/2008, EAST Version: 2.3.0.3

9
$$Ar^{2}$$

$$Ar^{3}$$

$$Ar^{4}$$

$$Ar^{5}$$

$$Ar^{5}$$

$$Ar^{5}$$

$$Ar^{5}$$

$$Ar^{5}$$

$$Ar^{6}$$

【0034】前記一般式(1)において、Ar¹および 置換基を含んでもよい複素環基を示す。具体例として は、フェニル、トリル、アニシル、ナフチルおよびビフ ェニルなどのアリール基、ならびにベンゾフリル、ベン ゾチオフェニル、N-メチルインドリルおよびN-エチ ルカルバゾリルなどの複素環基が挙げられる。

【0035】また前記一般式(1)において、ZはAr 1およびAr2と共に環を形成するために必要な原子群を 示す。具体例としては、メチレン鎖、エチレン鎖および ジメチルメチレン鎖などのアルキル鎖、ビニレン鎖およ 原子、硫黄原子、セレン原子、およびアルキル基などの 置換基を有する窒素原子やシリコンなどのヘテロ原子な どを挙げることができる。

【0036】また前記一般式(1)において、Ar³お よびAr4は、各々置換基を含んでもよいアリール基、 置換基を含んでもよい複素環基、置換基を含んでもよい アラルキル基または置換基を含んでもよいアルキル基を 示す。具体例としては、フェニル、トリル、アニシル、 ナフチル、ピレニルおよびビフェニルなどのアリール 基、ベンゾフリル、ベンゾチオフェニル、N-メチルイ 30 プロピルおよびトリフルオロメチルなどのアルキル基が ンドリル、ベンゾチアゾリル、ベンゾオキサゾリルおよ びN-エチルカルバゾリルなどの複素環基、ベンジル、 p-メトキシベンジルおよび1-ナフチルメチルなどの アラルキル基、ならびにn-プロピル、イソプロピル、 t-ブチル、シクロヘキシルおよびシクロペンチルなど のアルキル基が挙げられる。

【0037】また前記一般式(1)において、Ar5お よびAr⁶は、各々、水素原子、置換基を含んでもよい アリール基、置換基を含んでもよい複素環基、置換基を*

* 含んでもよいアラルキル基または置換基を含んでもよい Ar²は、各々置換基を含んでもよいアリール基または 10 アルキル基を示す。具体例としては、フェニル、トリ ル、アニシル、ナフチル、ピレニルおよびビフェニルな どのアリール基、ベンゾフリル、ベンゾチオフェニル、 1-メチルチオフェニル、N-メチルインドリル、ベン ゾチアゾリル、ベンゾオキサゾリルおよびN-エチルカ ルバゾリルなどの複素環基、ベンジル、pーメトキシベ ンジルおよび1-ナフチルメチルなどのアラルキル基、 ならびにnープロピル、イソプロピル、tーブチル、シ クロヘキシルおよびシクロペンチルなどのアルキル基が 挙げられる。なお、Ar5およびAr6は共に環を形成し びプロピレン鎖などの不飽和アルキル鎖、ならびに酸素 20 てもよい。その環を形成するために原子群を介してもよ い。原子群の具体例としては、メチレン鎖、エチレン鎖 およびジメチルメチレン鎖などのアルキル鎖、ビニレン 鎖およびプロピレン鎖などの不飽和アルキル鎖、ならび に酸素原子、硫黄原子、セレン原子、およびアルキル基 などの置換基を有する窒素原子やシリコンなどのヘテロ 原子などを挙げることができる。

> 【0038】また前記一般式(1)において、R1は水 素原子または置換基を含んでもよいアルキル基を示す。 具体例としては、メチル、エチル、ロープロピル、イソ 挙げられる。

【0039】また前記一般式(1)において、nは0~ 2の整数を示す。前記一般式(1)で示されるエナミン 化合物に含まれる化合物としては、具体的には、下記一 般式(2)および(3)で示されるエナミン化合物を挙 げることができる。

[0040]

【化8】

$$\begin{array}{c|c}
 & dj \\
 & R^1 \\
 & Ar^5
\end{array}$$
(2)

[0041] ※【化9】

11
$$\mathbf{a}_{m}$$
 \mathbf{c}_{k} \mathbf{A}_{r} \mathbf{A}_{r} \mathbf{A}_{r} \mathbf{A}_{r} \mathbf{A}_{r} \mathbf{A}_{r} \mathbf{A}_{r} \mathbf{A}_{r} \mathbf{A}_{r}

よび d は、各々置換基を含んでもよい炭素数 1~5のア ルキル基、置換基を含んでもよい炭素数1~3のアルコ キシ基、置換基を含んでもよい炭素数1~3のアルキル 基を含むジアルキルアミノ基、ハロゲン原子または水素 原子を示し、j, 1およびmは各々1~4の整数、kは 1~5の整数を示す。ただし、j, k, 1およびmが2 以上のとき、対応するa,b,cおよびdは各々同一で も異なってもよく、互いに環を形成してもよい。

【0043】また前記一般式(2)において、Xは環を アルキル鎖、置換基を含んでもよい不飽和アルキル鎖、 ヘテロ原子を含むアルキル鎖、酸素原子、硫黄原子、セ レン原子、N-R², Si-R³2またはSO2を示す。こ こでR²は置換基を含んでもよい炭素数1~5のアルキ ル基または置換基を含んでもよいアリール基を示し、R ③は置換基を含んでもよい炭素数1~5のアルキル基。 置換基を含んでもよい炭素数1~5のアルコキシ基、置 換基を含んでもよいアリール基またはハロゲン原子を示 す。

【 0 0 4 4 】また前記一般式 (2) において、A r⁵、 Ar^6 , R^1 および n は前記一般式(1)において定義し たものと同義である。

【0045】前記一般式(3)において、eは置換基を 含んでもよい炭素数1~5のアルキル基、置換基を含ん でもよい炭素数1~3のアルコキシ基、置換基を含んで もよい炭素数1~3のアルキル基を含むジアルキルアミ ノ基、ハロゲン原子または水素原子を示し、iは1~6 の整数を示す。ただし、iが2以上のとき、eは各々同 一でも異なってもよく、互いに環を形成してもよい。

【0046】また前記一般式(3)において、A r⁵、 Ar^{6} , R^{1} , n, a, b, c, k, 1, mおよびXは前*

【0042】前記一般式(2)において、a,b,cお 10*記一般式(1)および(2)において定義したものと同 義である。

【0047】前記一般式(2)および(3)において、 a, b, c, dおよびeの具体例としては、置換基を含 んでもよい炭素数1~5のアルキル基では、メチル、エ チル、nープロピル、イソプロピル、トリフルオロメチ ル、1,1,1-トリフルオロエチル、フルオロメチル および1-メトキシエチルなど、炭素数1~3のアルコ キシ基では、メトキシ、エトキシ、ロープロポキシおよ びイソプロポキシなど、炭素数1~3のアルキル基を含 形成するために必要な原子群で、置換基を含んでもよい 20 むジアルキルアミノ基では、ジメチルアミノ、ジエチル アミノおよびジイソプロピルアミノなど、ハロゲン原子 では、フッ素原子、塩素原子および臭素原子などが挙げ られる。

> 【0048】また前記一般式(2)および(3)におい て、Xの具体例としては、メチレン鎖、エチレン鎖、プ ロピレン鎖およびジメチルメチレン鎖などのアルキル 鎖、ビニレン鎖およびプロピレン鎖などの不飽和アルキ ル鎖、オキシメチレン鎖などのヘテロ原子を含むアルキ ル鎖、SO2、ならびに酸素原子、硫黄原子、セレン原 30 子、メチル基、エチル基またはフェニル基を有する窒素 原子、およびメチル基、メトキシ基、エトキシ基、フェ ニル基または塩素原子を有するシリコンなどのヘテロ原 子が挙げられる。

【0049】前記一般式(2)および(3)で示される エナミン化合物は、前述のように前記一般式(1)で示 されるエナミン化合物に含まれる化合物である。これら のエナミン化合物を具体的に挙げると、表1~59に示 す化合物を例示することができるが、これらによって本 発明のエナミン化合物が限定されるものではない。

40 [0050]

【表1】

例示化合 物No	Ar ²	Ar ³	Ar⁴	n	R¹	Ar ⁵	Ar ⁶
1	\Leftrightarrow	-⟨⟩	√ >	0	Н	Н	-⟨>
2	\Leftrightarrow	-⟨>	√ >	0	Н	Н	——СН3
3	\Leftrightarrow	-⟨`>	√ >	0	н	Н	−CH ₃
4	\Leftrightarrow	-⟨>	-√ >-	0	Н	Н	————осн _з
5	φ	-⟨>	- ♦	0	н	н	—€CH3
6	φ	-⟨⟩	-{}-	0	Н	Н	—————————————————————————————————————
7	\Leftrightarrow	-⟨>	(-)-	0	Н	н	——CH ₂ CH ₂ F

(0051] * *【表2】

例示化合 物No	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	n	R¹	Ar ⁵	Ar ⁶
8		♦	√ >	0	Н	Н	{CF₃
9	\Leftrightarrow	-⟨>	√ >	0	Н	Н	(CH ₃) ₂
10	\Leftrightarrow	-⟨⟩	-√> -	0	н	Н	- √∑a
11	φ	$\overline{\ }$	√ >	0	Н	Н	CH ₃
12	φ	-⟨>	√ >	0	Н	Н	H ₃ CO ————————————————————————————————————
13	\Leftrightarrow	-⟨>	-()-	0	Н	Н	H ₃ C OCH ₃
14	φ	-♦>	√ >	0	н	н	-8

	1 5	,				16	
例示化合 物No	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	n	R¹	Ar ⁵	Ar ⁶
15	φ	-⊘	-√ >-	0	Н	Н	8
16	φ	-⊘	√ >	0	Н	Н	$-\bigcirc$
17	φ	-⟨>	-√ >-	0	Н	Н	-√>-√>
18	φ	-⟨>	- √>-	0	Н	Н	\otimes
19	\Leftrightarrow	-🔷	-()-	0	Н	Н	₩ ocH ₃
20	W	-⟨>	- ⟨}-	0	Н	Н	\Diamond
21	W	-⟨>	√ >	0	н	Н	

[0053]

* *【表4】

例示化合 物No	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	n	₽¹	Ar ⁵	Ar ⁶
22	\Leftrightarrow	-⟨>	- ⟨>-	0	Н	Н	H ² C \
23	\Leftrightarrow	-⟨>	√ >−	0	Н	Н	₩
24	φ	-⟨>	- ⟨>-	0	Н	Н	-83
25	φ	- ♦	√ >	0	Н	Н	0,0
26	\Leftrightarrow	$\neg \Diamond$	- <>>−	0	Н	Н	D'D
27	\Leftrightarrow	-⟨>	√ >	0	Н	Н	
28	\Leftrightarrow	(>	√ >	0	Н	Н	Z CH _S

[0054]

※ ※【表5】

	17		/			18	
例示化合 物No	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	n	R¹	Ar ⁵	Ar ⁶
29	\Leftrightarrow	-⟨`>	-√> -	0	Н	Н	\$O
30	\Leftrightarrow	-⊘	√ >	0	Н	Н	\$
31	ф	-⟨>	√ >−	0	Н	Н	\$
32	φ	-⟨>	(-)-	0	Н	н	_{s}\
33	\Leftrightarrow	-⇔	- √>-	o	Н	−СН 3	-√CH ₃
34	\Leftrightarrow	-⟨>	-⟨> -	o	Н	–CH₃	———ОСН ₃
35	W	-⊘	√ >	0	Н	-CH ³	—⟨CH ₃

* *【表6】 【0055】

例示化合 物No	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	n	R¹	Ar ⁵	Ar ⁶
36		-⊘	-√>-	0	н	CH ³ CH ³	————осн _з
37		- ♦	-()-	0	Н	$\overline{\langle}$	-⇔
38		$\overline{\Diamond}$	√ >	0	н	√ >	——Осн3
39		$\overline{\ }$	√ >	0	Н	$\overline{\Diamond}$	Q
40		- ◇	- ♦	0	Н		ОСН3
41	φ	-⟨>	-()-	0	Н	-⟨⟩	\$
42	φ	- ◇	-()-	0	н	-⟨>	\checkmark _s \rangle

[0056] ※ ※【表7】

$\overline{}$	_	

例示化合 物No	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	n	R¹	Ar ⁵	Ar ⁶
43	\Leftrightarrow	-⇔	√ >	0	Н	———OCH3	{С}-осн₃
44	φ	-⟨>	√ >	0	Н		$\stackrel{\square}{\triangleright}$
45	$\overline{\varphi}$	-⟨>	√ >	0	н		
46	\Leftrightarrow	-⟨>	-√> -	0	Н	(\searrow^{\parallel}
47	φ	-⇔	√ >	0	н	Q	
48	$\overline{\varphi}$	-⟨>	√ >	0	Н	Q	Ç,
49	\Leftrightarrow	-⇔	√ >−	0	Н		

[0057]

* *【表8】

例示化合 物No	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	n	R ¹	Ar ⁵	Ar ⁶
50	\Leftrightarrow	-⟨>	√ >	0	–СН ₃	Н	→CH3
51	φ	- ♦	√ >	0	–СН ₃	Н	———OCH₃
52	\Leftrightarrow	-♦	√ >	0	–СН ₃		-⟨>
53	φ	- ◇	√ >	1	Н	н	————och³
54	φ	-⊘	-√> -	1	Н	$\overline{\Diamond}$	√>
55	φ	-🗘	- ()-	2	Н	√	-⊘
56	\Leftrightarrow	—————————————————————————————————————	√ >	0	н	Н	{С}-осн₃

[0058]

※ ※【表9】

	21	,	,			2 2	
例示化合 物No	Ar ¹	Ar ³	Ar ⁴	n	R ¹	Ar ⁵	Ar ⁶
57	W	-{∑-осн₃	()-	0	Н	Н	{С}-осн₃
58	φ	-С-осна	√ >	0	н	Н	-(CH ₃) ₂
59	\Leftrightarrow	-{	-√> -	0	н	н	{С}-осн₃
60	φ	н _з соосн _з	√>	0	н	Н	{С}-осн₃
61	\Leftrightarrow	H ₃ C ————————————————————————————————————	-√> -	0	Н	Н	{С}-осн₃
62	$\overline{\varphi}$	-8	-()-	0	Н	Н	-√осн₃
63	\Leftrightarrow	-♦-	- ♦	0	Н	Н	———осн3

【0059】 * *【表10】

例示化合 物No	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	n	R ¹	Ar ⁵	Ar ⁶
64	\Leftrightarrow	-√	-√ >-	0	H	Н	—————————————————————————————————————
65	φ	\aleph	-√ >-	0	н	Н	
66	\Leftrightarrow	8	- ○>-	0	н	Н	
67	φ	\$	-√ >-	0	н	Н	————och
68	φ	20	- √>-	0	н	Н	————осн _з
69	φ		-{>-	0	Н	Н	
70	φ	JQ.	-√ >-	0	H	Н	{С}-осн₃

[0060]

※ ※【表11】

	23					24	
例示化合 物No	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	n	R¹	Ar ⁵	Ar ⁶
71	φ	√ \$	-{>-	0	Н	Н	
72	\Leftrightarrow	———осн _з	8	0	н	Н	-⊘
73	\Leftrightarrow	{С}-осн₃	8	0	н	Н	−CCH ₃
74	φ	—√Осн₃	-{}-	0	Н	Н	
75	φ	————осн _з	8	0	Н	Н	-€CH ₃
76	φ	—— Осн₃		0	Н	Н	-CF ₃
77	φ	———осн ₃		0	Н	Н	-(CH ₃) ₂

[0061]

* *【表12】

例示化合 物No	ŽAr² Ar¹	Ar ³	Ar ⁴	n	R ¹	Ar ⁵	Ar ⁶
78		-√О-осн₃		0	н	н	H ₃ CO ————————————————————————————————————
79		-√∑-осн₃		0	н	Н	8
80		{С}осн₃		0	н	Н	$-\bigcirc$ - \bigcirc
81	\Leftrightarrow	-√∑-осн₃	8	0	н	Н	√ > √
82		Осн _а	8	0	Н	Н	₩ och
83	\Leftrightarrow	—————————————————————————————————————	→	0	Н	Н	\Box
84	#	————осн₃	\Rightarrow	0	Н	Н	

[0062]

※ ※【表13】

	25	, -				26	
例示化合 物No	Ar^2	Ar ³	Ar ⁴	n	R¹	Ar ⁵	Ar ⁶
85	\Leftrightarrow	{С}-осн₃	-8-	0	Н	H	\$ 5.5 mg
86	\Leftrightarrow	—————————————————————————————————————		0	Н	н	J,O
87	\Leftrightarrow	————осн _з	\Rightarrow	0	Н	H	4
88	\Leftrightarrow	ОСН3	7	0	Н	Н	L _s)
89	\Leftrightarrow	Оснз	\rightarrow	0	Н	−СН ₃	{С}-осн₃
90	\Leftrightarrow	———осн _з	8	0	Н	<>>	-⊘
91	$\overline{\varphi}$	————осн _а	8	0	Н	-⟨>	Q

[006	33]		*	*【表14	4]			
	例示化合 物No	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	n	R¹	Ar ⁵	Ar ⁶
	92		————————————————————————————————————	\Rightarrow	0	Н	-{}	\checkmark
	93		-√осн₃	\Rightarrow	0	н		
	94	\Leftrightarrow	{С}-осн₃	ф	0	н	\Diamond	
	95	\Leftrightarrow	-√Осн³	\Diamond	0	н		Ç,
	96		—————————————————————————————————————	\Leftrightarrow	0	–CH₃	Н	————och
	97	\Leftrightarrow	— (-осн _а	\Rightarrow	0	-СН ₃	-⟨⟩	-⟨♡
	98	$\overline{\varphi}$	— Осн₃	$\rightarrow \triangleright$	1	Н	$\overline{\Diamond}$	\Diamond

[0064] ※ ※【表15】

27

						20	
例示化合 物No	Ar ¹	Ar ³	Ar ⁴	n	₽¹	Ar ⁵	Ar ⁶
99	φ	Осн₃		2	H	-⟨>	-⊘
100	φ	{СН₃	\	0	Н	Н	{СН₃
101	φ	———СH ₃	\Rightarrow	0	Н	Н	-(CH ₃) ₂
102	φ	{	\Leftrightarrow	0	Н	Н	———ОСН3
103	φ	H ₃ C OCH ₃	\Rightarrow	0	н	Н	——Осна
104	ф	-\(\)-\(\)-\(\)(CH ₃) ₂		0	Н	н	С-осна
105	φ	{CH₃	\Rightarrow	0	н	Н	———осна

[0065]

* *【表16】

例示化合 物No	Ar ²	Ar ³	Ar⁴	П	R¹	Ar ⁵	Ar ⁶
106	\Leftrightarrow	Ду_сн _в	\rightarrow	0	Η	Н	
107	\Leftrightarrow	— С Н ₃	Q.	0	H	Н	-СОСН3
108	\$	— С Н ₃	40	0	н	н	{
109	\Leftrightarrow	— СН ₃		0	н	Н	О-осн₃
110	φ	———СH ₃	DE CO	0	н	н	————осн,
111	φ	— С Н ₃	\$	0	н	Н	
112	H ₃ C CH ₃	-⟨□	√ >	0	н	Н	{CH₃}₂

[0066]

※ ※【表17】

	29					3 0	
例示化合 物No	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	n	Ę	Ar ⁵	Ar ⁶
113	FG CH2		- √>-	0	н	Н	СУОСН3
114	ČČ.	{-}-OCH3	8	0	н	Н	
115	F ₃ C CF ₃		- ○-	a	I	Н	
116	F2CCF2	——————————————————————————————————————	8	0	Н	Н	
117	H ₂ CO CH ₃	—осн ³	-√ >-	0	н	н	———осн
118	H _g CO CH _g		-8-	0	Н	Н	———OCH3
119	CH ₃ CH ₃	———ocH₃	-(>-	0	Н	н	С-осн _з

[0067] * *【表18】

·			F 2-4 T				
例示化合 物No	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	n	R ¹	Ar ⁵	Ar ⁶
120	CH ₃ CH ₃	{С}-осн₃		0	Н	Н	-√осн₃
121		————осн ₃	-{>-	0	Н	Н	ОСН3
122		→CH ₃	8	0	Н	Н	—————————————————————————————————————
123	H ₃ CO CI CI	————осн _з	√ >-	0	Н	Н	{
124	H ₅ CO CI	-{С}-осн₃	-8-	0	Н	Н	————осн _з
125	∞	{С}-осн₃	√ >	0	Н	Н	————осн ₃
126	∞	———осн _з		0	I	Н	-С-осн3

[0068] ※ ※【表19】

	3 1					<i>3</i> ∠	
例示化合 物No	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	n	R¹	Ar ⁵	Ar ⁶
127	#	————————————————————————————————————	-√ >-	0	π	Н	{С}-осн₃
128		{С}-осн₃	8	0	н	н	С-осн
129	(T)	-√_J-ocH₃	-√ >-	0	н	Н	———OCH3
130	CHO C	C)-och _s		0	Н	Н	————och
131	app	C}-ocH₃	-√> -	0	Н	Н	—— Осн₃
132	adm	-√⊃-ocH ₃	-	0	н	н	
133	H ₂ C CH ₃	-⟨>	√ >	0	н	Н	{

【0069】 * *【表20】

例示化合 物No	Ar ²	Ar ³	Ar⁴	n	R ¹	Ar ⁵	Ar ⁶
134	HAC CH	-√OCH3	-√ >-	0	Н	Н	{С}-осн₃
135	H ₉ C CH ₃	OCH ₃		0	Н	Н	
136	9	-√OCH3	√ >-	0	Н	Н	
137	9	——осн ₃	8	0	Н	Н	
138	9	-√OCH ₃	- ⟨>	0	Н	Н	——О-осна
139	9	-√CH ₃	-	0	Н	Н	
140		———ocH³	√ >-	0	Н	н	Оснз

[0070]

※ ※【表21】

	33					3 4	
例示化合 物No	Ar ¹	Ar ³	Ar ⁴	n	R¹	Ar ⁵	Ar ⁶
141	\$	-{_}осн₃	-√ >-	0	н	Н	—————————————————————————————————————
142	&	{С}-осн₃	-8-	0	Н	Н	{С}-осн₃
143	9	-√_J-ocH₃	- √>-	0	н	Н	Осн₃
144	9	————ocH³		0	Н	Н	——————————————————————————————————————
145	\$	-⇔	-√> -	0	н	Н	(CH ₃)₂
146	\$	-√_och₃	-{}-	0	Н	Н	————och₃
147	\$	-√_OCH3		0	н	Н	О-осн₃

[0071]

* *【表22】

例示化合 物No	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	n	R ¹	Ar ⁵	Ar ⁶
148		-⊘	√ >	0	Н	Н	-⟨⟩
149	\Leftrightarrow	- ♦	-√ >-	0	Н	Н	— <u></u> —сн _а
150		$\overline{\ }$	√ >	0	Н	Н	-√CH3
151	$\overset{\circ}{\Diamond}$	-⟨>	√ >	0	Н	н	-√О-осн₃
152	$\overset{\circ}{\Diamond}$	$\overline{\ }$	√ >−	0	Н	Н	————cH _{CH3}
153	\$	-⟨>	-√ >	0	Н	Н	——————————————————————————————————————
154	¢	-⊘	√ >	0	н	Н	(CH ₃) ₂

[0072]

※ ※【表23】

	35		_ ,			36	
例示化合 物No	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	n	R¹	Ar ⁵	Ar ⁶
155	$\overset{\circ}{\Diamond}$	-⟨⟩	-√> -	0	Н	Н	H ₃ CO ————————————————————————————————————
156	C C	-⊘	√ >	0	н	Н	H ₃ C OCH ₃
157		-⟨>	√ >-	0	н	н	8
158	\$	-⟨⟩	√ >	0	н	Н	-♦-
159	ф	-⟨>	√ >	O	Н	Н	$-\bigcirc$
160	C C	-⟨>	-{>-	0	Н	Н	\otimes
161	ф	-⊘	√ >	0	Н	н	ОСН3

[0073] * *【表24】

例示化合 物No	Ar ²	Ar ³	Ar⁴	n	R¹	Ar ⁵	Ar ⁶
162		-⊘	√ >	0	Н	Н	OCH ₃
163		-⟨>	√ >	0	Н	Н	-83
164		-♦	√ >	0	н	Н	0,0
165		-⟨>	√ >	0	Н	Н	
166	\$	-⟨>	- ♦	0	Н	Н	\bowtie
167	Ϋ́	-⟨>	-()-	0	Н	H	- C
168	C C	-⊘	-√> -	0	Н	н	Q

[0074] ※ ※【表25】

	37	38					
例示化合 物No	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	n	R¹	Ar ⁵	Ar ⁶
169	$\overset{\circ}{\Diamond}$	- ⟨`}	√ >	0	н	Н	₽
170	$\overset{\circ}{\Diamond}$	$\overline{\ }$	- ◇-	0	Н	–СН ₃	
171	\$	-⟨>	√ >-	0	н	CH³ CH³	———OCH ₃
172	ф	$\overline{\Diamond}$	√ >	0	н	$\overline{\Diamond}$	-♦
173	\$	√	√ >	0	н	\Diamond	осна
174	\Leftrightarrow	-⟨>	-{}-	0	Н	-⟨`}	√ Ç}
175	ф	-♦	-(>-	0	Н		\Diamond

[0075]

* *【表26】

例示化合 物No	Ar ¹	Ar ³	Ar ⁴	n	R¹	Ar ⁵	Ar ⁶
176		-⊘	√ >	0	π		
177		-⊘	√ >	0	Н		
178		-⟨\bar{\chi}	√ >	0	н		
179	\$	-⟨>	√ >	0	н	0	
180		$\overline{\Diamond}$	√ >−	0	−СН₃	Н	
181	\$	√ >	-{>-	0	-СН ₃	-⟨>	-♦
182	ф (ф)	-⟨>	-√> -	1	н		-♡

[0076]

※ ※【表27】

	3 9					4 0		
例示化合 物No	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	n	₽¹	Ar ⁵	Ar ⁶	
183	ф (ф)	-⟨♡	√ >−	2	Н	-⟨⟩	-⟨>	
184	¢ \$\psi\$\psi\text{\$\psi\tex{\$\psi\text{\$\psi\text{\$\psi\text{\$\psi\text{\$\psi\text{\$\psi\tex	— С —сн ₃	√ >-	0	н	Н	————ocH₃	
185	C C	{С}-осн₃	-√ >-	0	н	Н	{С}-осн₃	
186	ф	{С}-осн₃	-√ >-	0	Н	Н	(CH ₃) ₂	
187	C C	H ₃ C OCH ₃	-√> -	0	н	Н	——Осн3	
188	¢φ	-8	-{>-	o	Н	Н	{С}-осн₃	
189	ф	-\$-\$	√ >−	0	н	Н	———OCH₃	

[0077]

* *【表28】

例示化合 物No	Ar^2	Ar ³	Ar ⁴	n	R¹	Ar ⁵	Ar ⁶
190	₩	-{>{>	-{\bar{\chi}}	0	Н	Н	————осн₃
191			√ >	0	Н	Н	——Осн₃
192			√ >	0	Н	Н	{С}-осн₃
193	\$	250	-√> -	0	Н	н	-С
194	\$	_{s}	- ⟨>	0	Н	Н	————оснз
195	\$	{С}-осн₃		0	Н	Н	-⟨>
196	\$	————осн₃	-8-	0	Н	Н	—⟨CH ₃

[0078]

※ ※【表29】

	4 1	, -			42		
例示化合 物No	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	n	R¹	Ar ⁵	Ar ⁶
197	\(\psi\)	-√_>-осн₃	-8-	0	Н	Н	— О СН ₃
198	\Leftrightarrow	— С>-осн ₃	-8	0	Н	Н	-CH ₃
199	\Leftrightarrow	———осна	8	0	н	Н	(CH ₃) ₂
200	\$	—————————————————————————————————————		0	Н	Н	H ₃ CQ ————————————————————————————————————
201	ф	—————————————————————————————————————	-{}-	0	н	н	8
202	C C	—————————————————————————————————————	-	0	н	H	$-\bigcirc$
203	ф	—————————————————————————————————————	-8-	0	н	н	COCH ₃

* *【表30】 [0079]

	<i>Ā</i> .						
例示化合 物No	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	n	R ¹	Ar ⁵	Ar ⁶
204	ф	\(\bigcup00H_3	8	0	Н	Н	
205		{С}-осн₃		0	н	Н	ÇK,
206	фр	————осн _а	8	0	π	н	\$
207	\Leftrightarrow	—————————————————————————————————————		0	Н	Н	\$
208	ф	-√осн₃		0	Н	н	Ą)
209	\Leftrightarrow	-√осн₃	8	0	Н	−CH ₃	
210	\Leftrightarrow	————————————————————————————————————	8	0	н	$\overline{\ }$	-⟨♡

[0080] ※ ※【表31】

	43	,	/			44	
例示化合 物No	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	n	H1	Ar ⁵	Ar ⁶
211		{		0	Н	√>	\mathcal{A}_{s}
212		{С}-осн₃		0	Н	\Diamond	
213		-√ОСН3	8	0	I	\bigcirc	
214	\Leftrightarrow	-√ОСН3	8	0	Н	\Diamond	
215	Image: Control of the	-√осн₃	-8	0	–СН ₃	\Diamond	-♦
216	\Leftrightarrow	-√ОСН3	-	1	н	-⟨`>	-⟨>
217	фр	-√ОСН3	8	2	Н		→

[0081]

* *【表32】

例示化合 物No	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	n	R¹	Ar ⁵	Ar ⁶
218	\$	— С Н ₃	\Leftrightarrow	0	Н	Н	———OCH₃
219	\$	-{	\Rightarrow	0	Н	Н	
220	\$	H ₃ C ————————————————————————————————————		0	Н	Н	
221	\$	-\(\)-\(\)-\(\)-\(\)(CH ₃) ₂	8	0	н	Н	————och3
222	\$	_{CH3}	-8-	0	Н	Н	———осн
223	\$	——СН ₃	-Q	0	н	Н	
224	ф	— Сн ₃	\$Q_	0	н	Н	——————————————————————————————————————

[0082]

※ ※【表33】

45

	1.7					10	
例示化合 物No	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	n	R ¹	Ar ⁵	Ar ⁶
225	\$	— С Ъ-сн _з	\$D	0	н	Н	{ССН₃
226	\$	{	De Carlo	0	H	Н	Осн _з
227	ф (-⟨>	√ >	0	Н	Н	-⟨>
228	\(\psi\)	$\overline{\ }$	√ >	0	Н	Н	-{
229	$\bigcirc \bigcirc \bigcirc$	-⟨>	-⟨ >−	0	н	Н	—————————————————————————————————————
230	фр	-⟨`>	√ >	0	Н	Н	—————————————————————————————————————
231	фр	-⇔	√ >	0	н	Н	−{CH ^{CH3}

[0083]

* *【表34】

例示化合 物No	Ar ¹	Ar ³	Ar ⁴	n	R¹	Ar ⁵	Ar ⁶
232	ф (ф)	~ ♦	√ >	0	Н	Н	——————————————————————————————————————
233	фр	-⟨`>	√ >	0	Н	Н	-(CH ₃) ₂
234	C C C C C C C C C C C C C C C C C C C	-⟨>	√ >	0	н	Н	H ₃ CO ————————————————————————————————————
235	C C C C C C C C C C C C C C C C C C C	- ♦	√ >	0	Н	н	H ₃ C OCH ₃
236	ф (1)		√ >	0	Н	н	-8
237	ф Ф	-⟨>	-√ >-	0	Н	Ħ	$-\bigcirc$
238	ф Ф	-⊘	-{>-	0	н	Н	-√√

[0084]

※ ※【表35】

	47	, -				48	
例示化合 物No	Ar^2	Ar ³	Ar ⁴	n	R¹	Ar ⁵	Ar ⁸
239	\Leftrightarrow	-⟨⟩	-()-	0	Н	Н	\otimes
240		-♦	-√> -	0	Н	Н	CCH ₃
241	\bigoplus	-⟨>	- √>-	0	Н	н	OCH ₃
242		\Diamond	-√ >-	O	Н	Н	-83
243	\bigoplus	-⟨>	-√> -	o	Н	н	3
244	\Leftrightarrow	-⟨>	-{>-	0	Н	Н	C _S H ₅
245	\bigoplus	-⊘	-(>-	0	Н	н	约

【0085】 * *【表36】

例示化合 物No	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	n	R ¹	Ar ⁵	Ar ⁶
246	\Leftrightarrow	-⟨>	-{}-	0	Н	Н	\$ Care
247	\bigoplus		√ >	0	Н	Н	\$
248		$\overline{\Diamond}$	-⟨` }-	0	н	н	\$
249	\$	$\overline{\Diamond}$	-√>	0	Н	−CH ₃	—————————————————————————————————————
250	\$	$\overline{\Diamond}$	√ >	0	Н	-CH ₂	——————————————————————————————————————
251	ф (→	-{}-	0	Н	-{>	-⊘
252	фр	-⟨>	√ >-	0	н	~>	ОСН3

[0086]

※ ※【表37】

	4 9	, -				5 0	
例示化合 物No	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	n	R ¹	Ar ⁵	Ar ⁶
253	\$	-⟨>	-√ >-	0	Н	-⟨⟩	\checkmark
254	фр	-⟨>	√ >	0	Н	(\Diamond
255	\Leftrightarrow	-⟨>	- <>	0	Н	Q	
256	\Leftrightarrow	\Diamond	√ >	0	н	\Diamond	
257	φ	-<>	- √>-	0	н		\$
258		-⟨`>	-{}-	0	Н	O. L.	
259	COMPANY	-⟨>		0	-СH ₃	Н	————ocH₃

[0087] * *【表38】

例示化合 物No	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	n	R¹	Ar ⁵	Ar ⁶
260	фр	$\overline{\ }$	-√>-	0	–СН ₃	-⟨□⟩	-⟨□⟩
261	\$	-⟨`\	-√ >-	1	н	$\overline{\Diamond}$	-♡
262	φ	-⟨>	- <>>-	2	I	√	$\overline{\Diamond}$
263	φ	— С Н3	√ >	0	Н	Н	-√OCH₃
264		-{_}осн₃	√ >	0	н	Н	————ocH₃
265	ф Ф	-√J-ocH₃	-√ >-	0	Н	H	—(CH ₃) ₂
266	\$\psi\psi\psi\psi\psi\psi\psi\psi\psi\psi	H ₃ C OCH ₃	√ >	0	н	н	

[0088] ※ ※【表39】

5 1

						2 4	
例示化合 物No	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	n	R¹	Ar ⁵	Ar ⁶
267			-√ >	0	н	Н	—— ОСН₃
268	\Leftrightarrow	-₫-₫	- ⟨>-	0	Н	Н	
269	\Leftrightarrow	-⟨>-⟨>	-⟨>-	0	н	Н	
270	\$	8	√ >	0	н	Н	————осн _з
271		aø	-⟨ }-	0	н	Н	———осн _з
272		Qt.	-{}-	0	Н	Н	
273		_ {s}	- ⟨>	0	н	Н	——————————————————————————————————————

【0089】 * *【表40】

例示化合 物No	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	n	R¹	Аг ⁵	Ar ⁶
274	ф	()-OCH3	-8	0	Н	Н	-⟨>
275	\Leftrightarrow	—————————————————————————————————————	8	0	н	Н	—⟨CH ₃
276	\Leftrightarrow	—С —осна	8	0	н	н	——————————————————————————————————————
277	\Leftrightarrow	——————————————————————————————————————	8	0	Н	Н	-CH _{CH3}
278	$\overset{\text{\tiny CP}}{\Longleftrightarrow}$	—— ОСН₃	-{}-	0	н	Н	-(CH ₃) ₂
279	фр	ОСН3		0	Н	Н	H ₃ CO ————————————————————————————————————
280	фр	—————————————————————————————————————	8	0	н	н	\$

	23					54	
例示化合 物No	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	n	R ¹	Ar ⁵	Ar ⁶
281	\(\psi\)	—————————————————————————————————————	-8-	0	Н	Н	-√>-√>
282	\Leftrightarrow	——————————————————————————————————————	-8-	0	Н	Н	ОСН
283	\Leftrightarrow	-√Осн₃	8	0	Н	Н	\$D
284	\$	———ocH³	-{}-	0	Н	н	ČH ₃
285	\$	—— Осн₃	8	0	н	н	20
286	\$	——————————————————————————————————————	-8-	0	Н	Н	\$
287	фр	——Осн₃	-8-	0	н	н	<i>J</i> _{\$})

【0091】 * *【表42】

例示化合 物No	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	n	R¹	Ar ⁵	Ar ⁶
288		Су-осн₃	\Rightarrow	0	I	CH₃	———осн _з
289		—————————————————————————————————————	8	0	н	-⟨⟩	-⊘
290		−С осн₃	\$	0	Ι	-⟨⟩	\mathcal{I}_{s}
291		—Осн3	8	0	Ξ		\bigcirc
292		Осн₃	8	0	Н		
293		{С}-осн₃		0	Н		
294	φ	-√J-ocH₃	8	0	–CH₃	-⟨`>	$\overline{\Diamond}$

	5 5	, -				5 6			
例示化合 物No	Ar ¹	Ar ³	Ar ⁴	n	R¹	Ar ⁵	Ar ⁶		
295	фр	—————————————————————————————————————	$\rightarrow \rightarrow$	1	Н	-⟨⟩	-⊘		
296	\Leftrightarrow	— Осн₃	\Leftrightarrow	2	Н	√ >	-⊘		
297	\$	— С	\Rightarrow	0	н	Н			
298	$\bigcirc \bigcirc$	CF ₃	\Rightarrow	0	Н	Н	—————————————————————————————————————		
299	\$	H ₃ C ————————————————————————————————————	\Rightarrow	0	Н	Н	—————————————————————————————————————		
300	ф <u>)</u>	-\\\\N(CH ₃) ₂		0	Н	Н	—————————————————————————————————————		
301	ф <u>о</u>	√Ş\cH₃	$\rightarrow \bigcirc$	0	Н	н	—————————————————————————————————————		

* *【表44】 [0093]

例示化合 物No	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	n	R ¹	Ar ⁵	Ar ⁶
302		—{}CH₃	Q,	0	Н	Н	
303		— ()—сн _а	LD-	0	Н	Н	—О-осна
304		— С Н ₃	絘	0	Н	Н	-√OCH ₃
305		{СН₃	DE	0	Н	Н	———OCH₃
306		———осн _з	-√ >-	0	Н	Н	———осн
307		———OCH3	8	o	Н	Н	-C)-OCH3
308	н,со ОСН3	-{С}-осн₃	√>	0	Н	н	{С}-осн₃

[0094] ※ ※【表45】

	57	, -				5 8	
例示化合 物No	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	n	R¹	Ar ⁵	Ar ⁸
309	н _з со СН-3	-√О-осн₃		o	Н	Н	{С}-осн₃
310	H ₂ C.	———осн ₃	√ >	0	Н	Н	—————————————————————————————————————
311	H ₂ C CH ₃	-√О-осн₃	\Diamond	o	н	Н	{С}-осн₃
312		———ocH₃	√ >	o	Н	Н	
313		Осн₃	\Rightarrow	o	н	Н	———ocH²
314			-{}-	0	Н	Н	————och3
315		C}-ocH₃	\frac{1}{2}	0	Н	н	———оснз

【0095】 * *【表46】

例示化合 物No	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	n	R¹	Ar ⁵	Ar ⁶
316	H ₃ C CH ₃	-√J-och₃	√ >	0	Н	Н	С}-осн ₃
317	H ₃ C+++++CH ₃	C}-ocH₃	8	o	Н	Н	-С-осна
318		-√J-ocH₂	-√ >-	0	Н	Н	———OCH3
319		-√J-ocH₃		o	Н	Н	
320	₩ ₩	-√О-осн₃	-√	0	Н	Н	———ОСН3
321	i H	-√OcH3	-8-	0	Н	Н	{С}-осн₃
322	H ₉ CQ, DCH ₉	{С}-осн₃	√ >	0	н	Н	ОСН3

[0096] ※ ※【表47】

	59	, -	_ ,			6.0	
例示化合 物No	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	n	R¹	Ar ⁵	Ar ⁶
323	H-CO, OCH	{С}-осн₃	-	0	Н	Н	Осн₃
324		-{_}осн₃	-⟨` }-	0	н	Н	—————————————————————————————————————
325		-{С}-осн₃	-8	0	н	н	———осн _з
326	\$	-⟨□⟩	√ >	0	н	Н	-♦>
327		-⊘	- <>	0	Н	н	——Сн3
328	¢.	-⊘	-{>-	0	Н	H	−Ç ^{CH₃}
329	Ç.	-⟨>	-√ >-	0	н	н	—— ОСН₃

[0097]

* *【表48】

例示化合 物No	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	n	R¹	Ar ⁵	Ar ⁶
330		-⊘	√ >-	0	H	Н	———cH _{CH3}
331		-⟨>	√ >	0	π	Н	CF ₃
332		-⟨>	√ >	0	H	Н	-K(CH ₃) ₂
333	$\overset{\circ}{\circlearrowleft}$	-⟨>	√ >	0	Н	Н	H ₃ CO ————————————————————————————————————
334		-⟨>	- ⟨>-	0	Н	Н	H ₃ C OCH ₃
335		-⟨>	√ >	0	Н	Н	\$
336		-⇔	-√>-	0	H	Н	-\$-\$

[0098]

※ ※【表49】

_	4
10	

	6 1	, ·	- <i>-</i> ,			62	
例示化合 物No	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	n	R ¹	Ar ⁵	Ar ⁶
337	CHI.	-⟨⟩		0	Н	Н	-√>-√>
338	CH ₅	-⇔	- \$\frac{1}{2}	0	н	Н	∞
339	C C C C C C C C C C C C C C C C C C C	$\neg \Diamond$	-√> -	0	н	н	ОСН3
340		-⟨`>	- √>-	0	н	Н	OCH ₅
341	\$	-⇔	-√> -	0	Н	Н	_\$3
342	\(\frac{1}{1}\)	-⟨>	~ <u></u>	0	Н	Н	0,0
343	\$	-⇔	√ >	0	Н	Н	Q,0

[0099]

* *【表50】

例示化合 物No	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	n	R¹	Ar ⁵	Ar ⁶
344	\$	$\neg \bigcirc$	-{-}-	0	Н	Н	
345	\$	-⊘	-√> -	0	н	Н	ÇH,
346	\$	-♦	- √>-	0	н	н	10
347	\$	$\overline{\ }$	(-)-	0	Н	Н	\$
348	\$	-⟨>	- C>-	0	Н	–CH₃	
349	\$	-⟨>	√ }−	0	Н	CH3	————OCH _s
350	\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\	-⇔	√ >	0	н	$\overline{\Diamond}$	<>>

[0100]

※ ※【表51】

_	~
6	-
	- 4

	63					64	
例示化合 物No	Ar^2	Ar ³	Ar ⁴	n	R¹	Ar ⁵	Ar ⁶
351	ф°	-⟨\]	-⟨` }-	0	Н	-⟨⟩	осн,
352	\$	-⊘	- <>>−	0	Н		$\searrow \zeta_{\rm s}$
353	\$	-⟨>		0	н		\downarrow
354	\$	-⟨⟩		0	Н	\Diamond	
355	\$	-♦	-⟨` }-	0	Н	\Diamond	
356	\$	-⟨\)	-⟨ >-	0	Н	\Diamond	
357	\$	-⟨>	-√ >-	0	Н	0	

[0101]

* *【表52】

例示化合 物No	Ar ¹	Ar ³	Ar ⁴	n	R¹	Ar ⁵	Ar ⁶
358	ಝೆ	-⟨>	-√>-	0	–СН ₃	Н	———OCH3
359	\$	$\neg \Diamond$	-√ >-	0	–СН ₃	$\overline{\ \ }$	-⊘
360	or the second	-♦>	- ○-	1	н	-⟨⟩	-♡
361	\$	-⟨>	√ >	2	н	-⟨⟩	-⊘
362	\$	— С Ъ–сн _з	√ >	0	н	Н	———Осна
363	ಯೆ		√ >	0	Н	Н	
364	\$	−С осн₃	-<>>	0	Н	Н	{

[0102]

※ ※【表53】

	65	, -				66	
例示化合 物No	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	п	Ł,	Ar ⁵	Ar ⁶
365	ф	н _а с	-()-	0	Н	Н	-√осн₃
366	\$	-8	-{}-	0	Н	Н	-√-осн₃
367	ಯೆ	-€-	√ >	0	н	Н	—————————————————————————————————————
368	ಯೆ	-♦-	-√> -	0	н	Н	
369	of the contract of the contrac	8	-√> -	0	н	Н	{С}-осн₃
370	C. Ph	200	-{>-	0	н	Н	{СН₃
371	C C C C C C C C C C C C C C C C C C C	J _s D	-<>>	0	Н	Н	—————————————————————————————————————

[0103]

* *【表54】

例示化合 物No	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	n	R ¹	Ar ⁵	Ar ⁶
372	\$	\mathcal{L}_{s}	-√ >-	0	н	н	
373	ф	——_Осн₃	8	0	н	Н	-⇔
374	ф	{С}-осн₃	8	0	Н	н	−CCH3
375	o p o	———Осн₃		0	Н	Н	-C)-ocH ₃
376	¢ \$	———Осн₃		0	Н	Н	−€_CH ₃
377	\$	— (_)—OCH₃		0	Н	н	{CH₃)₂
378	\$	——_Осн₃	-8-	0	Н	н	н,со

[0104]

※ ※【表55】

_	_
6	

	67	, -	,			68	.,
例示化合 物No	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	n	R¹	Ar ⁵	Ar ⁶
379	O. O	————осн₃		0	Н	Н	8
380	\$	— (_)−och₃		0	н	Н	-√>-√>
381	ф	{С}-осн₃	8	0	H	Н	CCH ₃
382	\$	—————————————————————————————————————	8	0	Н	Н	饮
383	\$	———Осн₃	-8	0	н	н	1 0
384	\$	—————————————————————————————————————		0	н	Н	QL OgL
385	\$	——Осн₃	-8-	0	н	н	\$

[0105]

* *【表56】

例示化合 物No	Ar^2	Ar ³	Ar ⁴	n	R¹	Ar ⁵	Ar ⁶
386	\$	———Осн₃	- \$}	0	H	Н	_{s}\
387	\$	— (_)-och₃	8	0	Н	–CH₃	————осн _з
388	\$	{С}-осн₃	8	0	н	√ >	-🗘
389	\$	——	8	0	Н		\mathcal{I}_{s}
390	\$	——_Осн₃	-{}-	0	Н		
391	\$	———Осн₃	-8-	0	Н		
392	\$	——Осн3	-8-	0	Н		Ç,

[0106]

※ ※【表57】

	69	, -	(50)			70			
例示化合 物No	Ar ¹	Ar ³	Ar ⁴	n	R¹	Ar ⁵	Ar ⁶		
393	O. T.	————осн _з	\Rightarrow	0	–CH₃	√>	-⇔		
394		————осн₃	ф	1	Н		- ⟨ >		
395		{О-осн₃	ф	2	н	$\overline{\ }$	-⊘		
396		——Сh ₃	\Rightarrow	0	Н	н	———Оснз		
397		- € _CF ₃	\Leftrightarrow	0	H	Н			
398	\$	H ₃ C OCH ₃		0	Н	Н			
399		-\(\)-\(\)-\(\)-\(\)(CH ₃) ₂	₹	o	H	Н	-COCH3		

[0107]

* *【表58】

例示化合 物No	Ar ²	Ar ³	Ar⁴	n	R ¹	Ar ⁵	Ar ⁶
400	\$	-{\rightarrow} chs	-	0	Н	Н	C)-och _s
401	C C	{}_CH ₃	-Q-	0	Н	Н	
402	C. C	— СН ₉	Q,	0	н	Н	
403		———— СН ₃	(1)	0	Н	Н	{С}-осн₃
404	Ċ Ç	——————————————————————————————————————	\$2m	0	н	Н	
405	ф 0	{	√ >	0	Н	Н	{Осн₃
406	ф ф	-{осн₃		0	Н	н	{С}-осн₃

[0108]

※ ※【表59】

$\overline{}$	4
- 1	1

例示化合	₹ Ar²	Ar ³	Ar ⁴	n	R ¹	Ar ⁵	Ar ⁶
物No	Àr¹-🌭					AI .	ΔI
407	H ₂ C CH ₃	——О-аснз	-	0	Н	н	——осн₃
408	#s C C C C C C C C C C C C C C C C C C C	{С}-осн₃	8	0	Н	Н	{С}-осн₃

【0109】本発明のエナミン化合物は、従来公知の方 10*間体を高収率で製造することができる。 法を用いて、たとえば以下のようにて容易に低コストで 製造することができる。

【0110】まず、下記一般式(4)で示されるアルデ ヒド化合物と下記一般式(5)で示される2級アミン化 合物とを脱水縮合反応させることにより、下記構造式 (6)で示されるエナミン中間体を製造する。

[0111]

【化10】

$$Ar^2$$
 CHO (4)

$$Ar^{2}$$

$$Ar^{3}$$

$$Ar^{4}$$
(6)

【0112】(前記一般式(4)~(6)において、A r¹, Ar², Ar³, Ar⁴およびZは前記一般式(1) において定義したものと同義である。)

【0113】この脱水縮合反応は、たとえば以下のよう にして行う。前記一般式(4)で示されるアルデヒド化 合物と等モル量の前記一般式(5)で示される2級アミ ン化合物とを、無極性溶媒、アルコール類、エーテル類 およびケトン類などの溶媒に溶解して溶液を調製する。 用いる溶媒の具体例としては、トルエン、キシレン、ク ロロベンゼン、ブタノール、ジエチレングリコールジメ 40 チルエーテルおよびメチルイソブチルケトンなどが挙げ られる。調製した溶液に、たとえばpートルエンスルホ ン酸、カンファースルホン酸、ピリジニウムーpートル エンスルホン酸などの酸触媒を加え、加熱して反応させ る。加える酸触媒の量は、前記アルデヒド化合物に対し て、1/10~1/1000モル当量、好ましくは1/ $25 \sim 1/500$ モル当量であり、 $1/50 \sim 1/20$ 〇モル当量が最適である。反応中に水が副成し反応を妨 げるため、生成した水を溶媒と共沸させ系外に取除く。 これによって、前記一般式(6)で示されるエナミン中*50

【0114】次に、前記一般式(6)で示されるエナミ ン中間体をフォルミル化することにより、下記一般式 (7)で示されるエナミン-アルデヒド中間体を製造す る。

7.2

[0115]

【化11】 (7) `Ar⁴–CHO

【0116】(式中、Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁴およ びZは前記一般式(1)において定義したものと同義で ある。)

【0117】このフォルミル化反応は、たとえば以下の ようにして行う。N, N-ジメチルホルムアミドまたは 1,2-ジクロロエタンの溶媒中、オキシ塩化リンと N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-N-フェ 30 ニルホルムアミド、またはN, N-ジフェニルホルムア ミドとによって、ビルスマイヤー試薬を調製する。前記 一般式(6)で示されるエナミン中間体に対して1.0 当量から1.3当量のビルスマイヤー試薬を含む溶液中 に、前記一般式(6)で示されるエナミン中間体1.0 当量を加え、60~110℃で、2~8時間加熱撹拌す る。その後、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムな どの1~8規定のアルカリ水溶液で加水分解を行う。こ れによって、前記一般式(7)で示されるエナミンーア ルデヒド中間体を製造することができる。

【0118】最後に、前記一般式(7)で示されるエナ ミンーアルデヒド中間体と下記一般式(8)で示される Wittig試薬とを塩基性条件下で反応させることに より、スチルベン構造を有するエナミン化合物を製造す ることができる。

[0119]

【化12】

る。

【0120】(式中、Ar5およびAr6は前記一般式 (1) において定義したものと同義である。R4は、置 換基を含んでもよいアルキル基または置換基を含んでも よいアリール基を示す。)

【0121】このWittig-Horner反応は、 たとえば以下のようにして行う。ジエチルエーテル、テ トラヒドロフラン(THF)、エチレングリコールジメ チルエーテルまたはジメチルスルホキシドの溶媒中、前 記一般式(8)で示されるWittig試薬1.0~ エトキシドおよびナトリウムメトキシドなどの金属アル コキシド塩基1.0~1.5当量とから、安定Witt igイリドを生成させる。この溶液中に前記一般式

(7)で示されるエナミンーアルデヒド中間体1.0当 量を加え、室温または30~60℃で、2~8時間加熱 撹拌する。これによって、前記一般式(1)で示される エナミン化合物を製造することができる。

【0122】前記一般式(1)~(3)で示されるエナ ミン化合物は、電荷移動度が高いため、高感度で充分な 光応答性を示し、この性質は低温環境下でも維持され る。したがって、このような特性を有するエナミン化合 物を有機光導電性材料として電子写真感光体、センサ材 料、EL素子および静電記録素子などに使用することに よって、応答性の優れたデバイスを提供することができ

【0123】特に、前述のエナミン化合物のうち、特 性、コストおよび製造などの観点から優れたものとして は、Ar¹およびAr²はフェニル基またはpートリル 基、Zはメチレン鎖、酸素原子、硫黄原子またはメチル 基を有する窒素原子、Ar3はフェニル基、ナフチル 基、ビフェニル基、pートリル基、pーアニシル基、ベ ンゾチオフェニル基またはN-メチルインドリル基、A r⁴はフェニレン基またはナフチレン基、Ar⁵およびA r⁶はフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、m-ト リル基、p-アニシル基、ベンゾチアゾリル基、N-メ チルインドリル基または水素原子、R1は水素原子、n は0であるものが挙げられる。

【0124】本発明による電子写真感光体は、前記一般 式(1)~(3)で示されるエナミン化合物を電荷輸送 物質として用いるものであり、種々の実施形態がある。 以下、図を参照して詳細に説明する。

【0125】図1は、電荷発生層5上に電荷輸送層6を 有する積層型感光層を有する電子写真感光体の一例を模 式的に示す断面図である。 導電性支持体 1 上に、感光層 4として、電荷発生物質2を主成分としてバインダ樹脂 中に分散させた電荷発生層5と、電荷輸送物質3を主成 分としてバインダ樹脂中に分散させた電荷輸送層6との 積層から成る積層型感光体である。電荷発生層5の表面 に電荷輸送層6が形成され、この電荷輸送層6の中に電

【0126】図2は、図1の電子写真感光体において中 間層8を有する例を示す断面図である。導電性支持体1 と図1と同様の感光層4との間に中間層8を設けた積層 から成る積層型感光体の構成を示す。

74

【0127】図3は、同一層中に電荷発生物質2および 電荷輸送物質3を有する分散型感光層を有する電子写真 感光体において中間層8を有する例を模式的に示す断面 図である。導電性支持体1上に、中間層8を設け、その 1.2当量と、カリウムーtーブトキシド、ナトリウム 10 上に感光層7として、電荷発生物質2と電荷輸送物質3 とをバインダ樹脂中に分散させた単層から成る単層型感 光体の構成を示す。

> 【0128】本発明の実施の形態による電子写真感光体 は、図1~3を代表的な構成として、種々の層構成を採 ることができる。

> 【0129】導電性支持体1としては、アルミニウム、 アルミニウム合金、銅、亜鉛、ステンレスおよびチタン などの金属製ドラムやシート、ポリエチレンテレフタレ ート、ナイロンおよびポリスチレンなどの高分子材料、

硬質紙ならびにガラス上に、金属箔ラミネートや金属蒸 着処理を施し、または、導電性高分子、酸化スズおよび 酸化インジウムなどの導電性化合物の層を蒸着もしくは 塗布したドラム、シートおよびシームレスベルトなどが 挙げられる。

【0130】また導電性支持体1の表面には、必要に応 じて画質に影響のない範囲で陽極酸化皮膜処理、薬品お よび熱水などによる表面処理、着色処理、ならびに導電 性支持体の表面を粗面化するなどの乱反射処理を施し て、波長の整ったレーザ光の干渉による画像欠陥を防止 30 するようにしてもよい。すなわち、レーザを露光光源と して用いる電子写真プロセスでは、入射したレーザ光と 電子写真感光体内で反射する光とが干渉を起こし、この 干渉縞が画像上に現れて画像欠陥を引起こすからであ

【0131】中間層8は、反転現像プロセスにおける画 像欠陥を防止し、導電性支持体表面の欠陥の被覆、帯電 性の改善、感光層の接着性の向上、および感光層の塗布 性改善などを目的として、導電性支持体1と感光層4ま たは7との間に設けられる。特に、反転現像プロセスを 用いて画像を形成する場合には、露光部の表面電荷が減 少した部分にトナー像が形成されるので、露光以外の要 因で表面電荷が減少すると、白地にトナーが付着する黒 ポチなどの画像のカブリが発生し、画質の著しい劣化を 生じる。すなわち、導電性支持体1、感光層4または7 の欠陥に起因して微小な領域での帯電性の低下が生じる ことにより、白地にトナーが付着する微小黒点(黒ポ チ)と呼ばれるカブリが発生するなどの著しい画像欠陥 となるので、中間層8により防止する。

【0132】中間層8の材料としては、各種樹脂材料、 荷輸送物質3として、前述のエナミン化合物が含有され 50 金属粒子および金属酸化物粒子などを含有する樹脂材料 が用いられる。金属酸化物粒子の具体例としては、たと えば酸化チタン、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウ ムおよび酸化スズなどが挙げられる。樹脂単一層で中間 層を形成する場合に用いられる材料としては、ポリエチ レン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ア クリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリウ レタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、メラミ ン樹脂、シリコーン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂お よびポリアミド樹脂などの樹脂材料、これらの樹脂を構 成するモノマーのうちの2つ以上を含む共重合体樹脂、 カゼイン、ゼラチン、ポリビニルアルコール、ならびに エチルセルロースなどが知られている。これらのうち、 特にポリアミド樹脂が好ましく、より好ましいポリアミ ド樹脂として、アルコール可溶性のナイロン樹脂を用い ることができる。たとえば6-ナイロン、66-ナイロ ン、610-ナイロン、11-ナイロンおよび12-ナ イロンなどを共重合させた、いわゆる共重合ナイロン、 ならびに、N-アルコキシメチル変性ナイロンおよびN アルコキシエチル変性ナイロンのように、ナイロンを

【0133】中間層8には、酸化チタンなどの金属酸化 物を含有させ、中間層8中の体積抵抗値を調節し、導電 性支持体1からの電荷の注入を防止するとともに各種環 境下での感光体の電気特性を維持する場合がある。この 場合、前述の樹脂を溶剤に溶解させた溶液中に、酸化チ タンなどの金属酸化物を分散し、中間層用塗布液を調製 することができる。溶剤としては、水および各種有機溶 剤を用いる。特に水、メタノール、エタノールおよびブ タノールの単独溶剤、ならびに、水とアルコール類、2 種類以上のアルコール類、アセトンやジオキソランなど 30 用いてもよい。 とアルコール類、および、ジクロロエタン、クロロホル ムやトリクロロエタンなどの塩素系溶剤とアルコール類 の混合溶剤が好ましい。

化学的に変性させたタイプが好ましい。

【0134】中間層用塗布液の分散方法としては、ボー ルミル、サンドミル、アトライタ、振動ミルおよび超音 波分散機などの一般的な方法が適用できる。中間層用塗 布液中の樹脂および金属酸化物の合計含有量Aは、中間 層用塗布液に使用されている溶剤の量Bに対し、A/B が3/97~20/80の重量比であることが好まし い。樹脂/金属酸化物は、重量比で90/10~1/9 9であることが好ましく、70/30~5/95がさら に好ましい。

【0135】このように分散して調製した中間層用塗布 液を導電性支持体1上に塗布することにより中間層8を 形成することができる。塗布方法としては、スプレイ 法、バーコート法、ロールコート法、ブレード法、リン グ法および浸漬法などが挙げられる。これらの塗布方法 のうちから、塗布の物性および生産性などを考慮に入れ て最適な方法を選択することができる。浸漬塗布法を用 いる場合、中間層用塗布液を満たした塗布槽に、導電性 50 ン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂、メラミン樹

支持体1を浸漬した後、一定速度または逐次変化する速 度で引上げることにより中間層8を形成する。このよう に、該浸漬塗布法は、比較的簡単で、生産性および原価 の点で優れているために、電子写真感光体を製造する場 合に多く利用されている。なお、浸漬塗布法に用いる装 置には、塗布液の分散性を安定させるため、超音波発生

装置に代表される塗布液分散装置を設けてもよい。

76

【0136】中間層8の膜厚は、好ましくは0.01 μ m以上20 μ m以下、より好ましくは0.05 μ m以上 10μm以下の範囲である。中間層8の膜厚が0.01 μmより薄ければ実質的に中間層8として機能しなくな る。すなわち、導電性支持体1の欠陥を被覆して均一な 表面性を得ることができず、導電性支持体1からの電荷 の注入を防止することができなくなり、帯電性の低下が 生じる。また、中間層8の膜厚を20μmよりも厚くす ることは、中間層8を浸漬塗布する場合、感光体の製造 が困難になり、感光体の感度が低下するために好ましく ない。

【0137】電荷発生物質2として有効な物質として 20 は、モノアゾ、ビスアゾおよびトリスアゾ系顔料などの アゾ系顔料、インジゴおよびチオインジゴなどのインジ ゴ系顔料、ペリレンイミドおよびペリレン酸無水物など のペリレン系顔料、アントラキノンおよびピレンキノン などの多環キノン系顔料、金属フタロシアニンおよび非 金属フタロシアニンなどのフタロシアニン系顔料、スク アリリウム色素、ピリリウム塩およびチオピリリウム塩 類、トリフェニルメタン系色素、ならびに、セレンおよ び非晶質シリコンなどの無機材料が挙げられる。これら の電荷発生物質は単独で用いても、2種類以上組合せて

【0138】前記電荷発生物質2は、メチルバイオレッ ト、クリスタルバイオレット、ナイトブルーおよびビク トリアブルーなどに代表されるトリフェニルメタン系染 料、エリスロシン、ローダミンB、ローダミン3R、ア クリジンオレンジおよびフラペオシンなどに代表される アクリジン染料、メチレンブルーおよびメチレングリー ンなどに代表されるチアジン染料、カプリブルーおよび メルドラブルーなどに代表されるオキサジン染料、その 他シアニン染料、スチリル染料、ピリリウム塩染料、な らびにチオピリリウム塩染料などの増感染料と組合せて もよい。

【0139】電荷発生層5の形成方法としては、前記電 荷発生物質2を、真空蒸着することによって形成する方 法、および、バインダ樹脂を溶解した有機溶剤中に混合 分散して成膜する方法がある。これらのうち、バインダ 樹脂溶液中に電荷発生物質2を公知の方法にて分散した 後、塗布する方法が好ましい。

【0140】電荷発生層5に用いるバインダ樹脂として は、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリウレタ

ができる。

脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、メ タクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート 樹脂、フェノキシ樹脂、ポリビニルブチラール樹脂およ びポリビニルホルマール樹脂などの樹脂、ならびに、こ れらの樹脂の繰返し単位のうちの2つ以上を含む共重合 体樹脂が用いられる。該共重合体樹脂としては、たとえ ば塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体樹脂、塩化ビニルー 酢酸ビニルー無水マレイン酸共重合体樹脂、およびアク リロニトリルースチレン共重合体樹脂などの絶縁性樹脂 を挙げることができる。バインダ樹脂は、これらに限定 10 されるものではなく、一般に用いられるすべての樹脂を 単独または2種以上混合して使用することができる。

【0141】これらのバインダ樹脂を溶解する溶媒とし ては、ジクロロメタンおよびジクロロエタンなどのハロ ゲン化炭化水素、アセトン、メチルエチルケトンおよび シクロヘキサノンなどのケトン類、酢酸エチルおよび酢 酸ブチルなどのエステル類、テトラヒドロフラン(TH F) およびジオキサンなどのエーテル類、ジメトキシエ タンなどのセロソルブ類、ベンゼン、トルエンおよびキ シレンなどの芳香族炭化水素類、N,N-ジメチルホル 20 ムアミドおよびN.N-ジメチルアセトアミドなどの非 プロトン性極性溶媒、ならびにこれらの混合溶剤などを 用いることができる。

【0142】電荷発生物質2とバインダ樹脂との配合比 は、電荷発生物質2の割合が10重量%~99重量%の 範囲が好ましい。この範囲より少ない場合は感度が低下 し、多い場合は電荷発生層5の膜強度が低下するだけで なく、分散性が低下するために粗大粒子が増大すること から画像欠陥、特に黒ポチが多くなる。

【0143】バインダ樹脂溶液中に電荷発生物質2を混 30 合分散処理する前に、予めバインダ樹脂を粉砕機によっ て粉砕処理してもよい。その粉砕に用いられる粉砕機と しては、ボールミル、サンドミル、アトライタ、振動ミ ルおよび超音波分散機などが挙げられる。分散条件とし ては、用いる容器および分散メディアの摩耗などによる 不純物の混入が起こらないように適当な条件を選択す

【0144】電荷発生物質2を混合分散処理したバイン ダ樹脂溶液の塗布方法としては、スプレイ法、バーコー ト法、ロールコート法、ブレード法、リング法および浸 40 漬法などが挙げられる。特に浸漬塗布法は、前述したよ うに比較的簡単で、生産性および原価の点で優れている ために、電荷発生層5を形成する場合にも多く利用され る。

【0145】電荷発生層5の膜厚は、好ましくは0.0 5μ m以上 5μ m以下、より好ましくは 0.1μ m以上 1μm以下の範囲である。

【0146】電荷輸送層6は、前記一般式(1)~ (3)で示されるエナミン化合物を1種類以上、バイン

化合物は、前述のように帯電電位および移動度が高いた め、高感度で光応答性がよい。また、低温環境下におい ても充分な光応答性を示し、繰返し使用してもそれらの 特性は変化しない。したがって、前記エナミン化合物を 電荷輸送物質3として用いることによって、高感度で耐 久性に優れ、低温環境下および高速プロセスで用いた場 合にも感度が低下しない電子写真感光体を提供すること

7.8

【0147】電荷輸送層6には、前記一般式(1)~ (3)で示されるエナミン化合物だけでなく、場合によ って他の電荷輸送物質3を混合して用いてもよい。該他 の電荷輸送物質3としては、カルバゾール誘導体、オキ サゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアゾール 誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、 イミダゾール誘導体、イミダゾリン誘導体、イミダゾリ ジン誘導体、ビスイミダゾリジン誘導体、スチリル化合 物、ヒドラゾン化合物、多環芳香族化合物、インドール 誘導体、ピラゾリン誘導体、オキサゾリン誘導体、ベン ズイミダゾール誘導体、キナゾリン誘導体、ベンゾフラ ン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、アミ ノスチルベン誘導体、トリアリールアミン誘導体、トリ アリールメタン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、ス チルベン誘導体およびベンジジン誘導体が挙げられる。 また、これらの化合物から成る基を主鎖または側鎖に有 するポリマー、たとえばポリーN-ビニルカルバゾー ル、ポリー1-ビニルピレンおよびポリー9-ビニルア ントラセンなど、ならびにポリシランなども挙げられ

【0148】電荷輸送層6のバインダ樹脂としては、電 荷輸送物質3と相溶性を有するものが選ばれる。たとえ ばポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化 ビニルなどのビニル重合体およびその共重合体、ならび に、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエ ステルカーボネート樹脂、ポリスルホン樹脂、フェノキ シ樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリアリレー ト樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアク リルアミド樹脂およびフェノール樹脂などの樹脂が挙げ られる。これらは単独または2種以上混合して使用して もよく、また部分的に架橋した熱硬化性樹脂を使用して もよい。特に、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリ アリレートおよびポリフェニレンオキサイドなどの樹脂 は、体積抵抗値が1013 Ω以上であり、皮膜性、電位特 性などにも優れている。

【0149】前記バインダ樹脂とエナミン化合物との電 荷輸送層6中への添加比率は、一般的にはエナミン化合 物/バインダ樹脂の重量比が10/12程度である。前 述のエナミン化合物は高い移動度を有しているため、高 感度を維持したままエナミン化合物/バインダ樹脂の重 量比を、10/12~10/30として、バインダ樹脂 ダ樹脂に含有させることによって得られる。該エナミン 50 の含有率を高くすることができる。このようにバインダ 樹脂の含有率を高くすることにより、電荷輸送層6の耐 刷性が向上し、本実施の形態による電子写真感光体の耐 久性を向上させることができる。なお、エナミン化合物 /バインダ樹脂の重量比が10/30よりも小さく、す なわちバインダ樹脂の比率が高くなると塗布液の粘度増 大を引起こすため、浸漬塗布法にて感光体ドラムを作製 する場合に塗布速度低下を招き、生産性が著しく悪くな る。一方、バインダ樹脂の比率が10/12よりも低く なると塗布液の粘度が減少するため、浸漬塗布法にて感 光体ドラムを作製する場合に塗布速度を調整しても適性 10 膜厚を確保することが困難となるという問題が発生す る。また、膜厚を確保できたとしても、バインダ樹脂の 比率が高いときに比べて摩耗量の増加度合いが大きいた め、耐摩耗性を確保することができなくなる。

【0150】電荷輸送層6には、必要に応じて従来公知 の可塑剤およびシリコーン系レベリング剤を添加し、感 光層4の加工性および可撓性を付与したり、表面平滑性 を向上させることもできる。該可塑剤としては、たとえ ば二塩基酸エステル、脂肪酸エステル、リン酸エステ シ型可塑剤などがある。

【0151】また電荷輸送層6には、無機および有機化 合物の微粒子を添加して機械的強度の増加や電気的特性 の向上を図ることもできる。

【0152】さらに電荷輸送層6には、必要に応じて酸 化防止剤および増感剤などの各種添加剤を含んでもよ い。特に酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール誘 導体およびヒンダードアミン誘導体が好適である。ヒン ダードフェノール誘導体は電荷輸送物質3に対して0. 1重量%以上50重量%以下含まれることが好ましく、 ヒンダードアミン誘導体は電荷輸送物質3に対して0. 1重量%以上50重量%以下含まれることが好ましい。 これによって電位特性が向上し、塗布液としての安定性 も高まる。

【0153】電荷輸送層6の形成は、前述の中間層8お よび電荷発生層5と同様に、たとえば適当な有機溶媒を 用いて、スプレイ法、バーコート法、ロールコート法、 ブレード法、リング法および浸漬法で行うことができ る。特に浸漬塗布法は前述したように種々の点で優れて いるため、多く利用されている。塗布溶剤としては、ベ 40 ンゼン、トルエン、キシレンおよびモノクロロベンゼン などの芳香族炭化水素、ジクロロメタンおよびジクロロ エタンなどのハロゲン化炭化水素、THF、ジオキサ ン、ジメトキシメチルエーテル、ならびにジメチルホル ムアミドなどの単独溶剤または2種以上の混合溶剤が用 いられ、必要に応じてアルコール類、アセトニトリルお よびメチルエチルケトンなどの溶剤をさらに加えて使用 することができる。

【0154】電荷輸送層6の膜厚は、5~50μmが好 ましく、より好ましくは膜厚10~40 \(\mu\) mである。

8.0

【0155】単層型感光体の場合には、前記電荷発生物 質2、前記電荷輸送物質3および前記バインダ樹脂を前 述の適当な溶媒に溶解および混合分散させて塗布液を調 製し、該塗布液を前記浸漬塗布法などによって塗布する ことにより単層の感光層7を形成する。前記バインダ樹 脂とエナミン化合物との感光層7への添加比率、および 感光層7の膜厚は、前述の積層型感光体の場合と同様で ある。なお感光層7にも感光層4と同様の添加剤を加え ることができる。

【0156】感光層4または7にさらに1種以上の電子 受容物質や色素を含有して感度の向上を図り、繰返し使 用時の残留電位の上昇および疲労などを抑えるようにし てもよい。該電子受容物質としては、たとえば無水コハ ク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸および4-クロロ ナフタル酸無水物などの酸無水物、テトラシアノエチレ ンおよびテレフタルマロンジニトリルなどのシアノ化合 物、4-二トロベンズアルデヒドなどのアルデヒド類、 アントラキノンおよび 1 ーニトロアントラキノンなどの アントラキノン類、2,4,7-トリニトロフルオレノ ル、フタル酸エステル、塩素化パラフィンおよびエポキ 20 ンおよび2,4,5,7ーテトラニトロフルオレノンな どの多環または複素環ニトロ化合物、ジフェノキノン化 合物、ならびにこれら電子吸引性材料を高分子化したも のを用いることができる。前記色素としては、たとえば キサンテン系色素、チアジン色素、トリフェニルメタン 色素、キノリン系顔料および銅フタロシアニンなどの有 機光導電性化合物を光学増感剤として用いることができ

> 【0157】また、感光層4または7の表面に保護層を 設けることにより、感光層4または7の摩耗性の改善、 30 ならびにオゾンおよび窒素酸化物などによる化学的悪影 響を防止することができる。

【0158】感光体の各層には、従来公知のフェノール 系化合物、ハイドロキノン系化合物、トコフェロール系 化合物およびアミン系化合物などの酸化防止剤、紫外線 吸収剤、ならびに増感剤などの添加剤を必要に応じて適 量添加してもよい。前記酸化防止剤は、電荷輸送物質3 に対して0.1重量%以上50重量%以下含まれること が好ましい。これによって電位特性が向上し、塗布液と しての安定性も高まり、感光体を繰返し使用した際の疲 労劣化を軽減したり、耐久性を向上させることができ る。

【0159】次に、以上のように構成された電子写真感 光体を備える画像形成装置について説明する。なお、本 発明の実施の形態による画像形成装置は、以下の記載内 容に限定されるものではない。

【0160】図4は、本発明の実施の形態による電子写 真感光体を備える画像形成装置の概略を示す構成図であ る。電子写真感光体11の周囲に、帯電器32、半導体 レーザ31、現像器33、転写帯電器34、定着器35 50 およびクリーナ36が順に配置されている。

【0161】ドラム状の電子写真感光体11は、図示し ない駆動手段によって矢印41の方向に所定の周速度で 回転駆動される。感光体11は、回転過程において、接 触式または非接触式の帯電器32によりその周面に正ま たは負の所定電位の均一帯電を受ける。次いで、半導体 レーザ31からのレーザビームが、感光体11の表面に 対してその長手方向(主走査方向)に繰返し走査され、 感光体11の周面に静電潜像が順次形成されていく。形 成された静電潜像は、半導体レーザ31による結像点よ りも回転方向下流側に設けられた現像器33により、ト 10 ナー像として現像される。

【0162】感光体11への露光と同期して、転写紙5 1が矢印42の方向から現像器33のさらに回転方向下 流側に設けられた転写帯電器34に与えられ、転写紙5 1にトナー像が転写される。転写紙51は搬送ベルトに よって定着器35に搬送されて、トナー像が転写紙51 に定着される。このようにして画像が形成された転写紙 51は排紙される。感光体11表面に残留するトナー は、転写帯電器34のさらに回転方向下流側であって帯 電器32の回転方向上流側に、図示しない除電ランプと 20 ともに設けられるクリーナ36によって清掃される。さ らに感光体11を回転させることによって以上の回転過 程が繰返され、画像が形成される。

【0163】前述のエナミン化合物を電荷輸送物質とし て含有する電子写真感光体を搭載することにより、高感 度で耐久性に優れ、低温環境下および高速プロセスで用 いた場合にもその電気特性が低下しない画像形成装置を 提供することができる。

【0164】(実施例)次に本発明を実施例によりさら に詳細に説明するが、本発明はこれらに何ら限定される 30 ものではない。

【0165】〔合成例1〕例示化合物No. 4の合成 トルエン70m1にジフェニルアミン16.9g(1. 〇当量)、下記構造式(9)で示されるアルデヒド化合 物21.9g(1.05当量)およびDL-10-カン ファースルホン酸0.23g(0.01当量)を加えて 加熱し、副成した水をトルエンと共沸させ系外に取り除 きながら6時間反応を行った。反応終了後、反応混合物 を1/10程度に濃縮し、激しく撹拌したヘキサン10 Om1中に徐々に滴下し、結晶を生成させた。生成した 40 結晶をろ過して洗浄し、下記構造式(10)で示される エナミン中間体29.8gを淡黄色粉末化合物として得 た(収率83%)。得られたエナミン中間体をLC-M S(液体クロマトグラフィー-質量分析法)で分析した 結果、純度99.5%、(M+H)+=360.4(C $a \cdot 1 \cdot c \cdot d = 359.17$) であった。

[0166] 【化13】

【0167】次に、氷冷下、無水N, N-ジメチルホル ムアミド100m1中に、オキシ塩化リン9.2g (1.2当量)を徐々に加え、約30分間撹拌し、ビル スマイヤー試薬を調製した。この溶液中に、氷冷下、前 記反応で得られた前記構造式(10)で示されるエナミ ン中間体18.0g(1.0当量)を徐々に加えた。添 加後、徐々に加熱して反応温度を80℃まで上げ、この 温度で3時間加熱撹拌した。反応終了後、この反応溶液 を放冷した後、冷やした4N-水酸化ナトリウム水溶液 800m1中に徐々に加え、沈殿を生じさせた。生じた 沈殿を沪別し、充分に水洗した後、エタノール/酢酸エ チル溶媒で再結晶を行うことにより、下記構造式(1 1)で示されるエナミン-アルデヒド中間体18.4g を黄色粉末化合物として得た(収率95%)。得られた エナミンーアルデヒド中間体をLC-MSで分析した結 果、純度99.6%、(M+H)+=388.3(Ca 1 cd = 387.16) であった。

[0168]

【化14】

[0169]次に、カリウムーtーブトキシド3.4g(1.5当量)をTHF15m1に溶解し、この溶液を 氷浴で0℃に冷却し、その溶液中に、p-メトキシベン ジルホスホン酸ジエチル5.2g(1.0当量)をTH F20m1に溶かした溶液を徐々に加え、0℃に保った まま、約10分間撹拌し、安定Wittigイリドを生 成させた。この溶液に、前記反応で得られた前記構造式 50 (11)で示されるエナミン-アルデヒド中間体7.8

g (1.0当量)をTHF30m1に溶かした溶液を徐 々に加えた。その後、氷浴を外し、反応温度を室温まで 上げ、約2時間撹拌して反応させた。反応終了後、常法 により抽出し、溶媒を留去した後、エタノール/酢酸エ チル溶媒で再結晶を行うことにより、表1に示した例示 化合物No. 4のエナミン化合物9. 3gを得た(収率 95%)。得られたエナミン化合物をLC-MSで分析 した結果、純度99.1%、(M+H)+=492.4 (Calcd=491.22) であった。

【0170】〔合成例2〕例示化合物No.197の合 10

p-アニシジン24.6g(1.0当量)に $\alpha-$ ナフト ール30.2g(1.05当量)およびDL-10-カ ンファースルホン酸0.46g(0.01当量)を加 え、160~170℃で24時間加熱撹拌した。反応終 了後、反応混合物を大量のエタノールに滴下し、生成し た沈殿物を回収し、エタノールで再結晶を行うことによ りN-(p-メトキシフェニル)-1-ナフチルアミン 35.4gを得た(収率71%)。次に、前記反応で得 られたN-(p-eta N+eta N-eta N+eta N+etaミン6.3g(1.0当量)および下記構造式(12) で示されるアルデヒド化合物を出発原料として、前述の 合成例1と同様にエナミン化、アルデヒド化およびスチ リル化を行うことにより、表29に示した例示化合物N*

* o. 197のエナミン化合物10.6gを淡黄色粉末化 合物として得た(3段階収率73%)。得られたエナミ ン化合物をLC-MSで分析した結果、純度99.0 %, (M+H) + = 574. 4 (Calcd=573. 23)であった。

84

[0171]

【化15】

【0172】〔実施例1〕下記構造式(13)で示され るアゾ化合物1重量部を、THF99重量部にフェノキ シ樹脂(ユニオンカーバイド社製PKHH)1重量部を 溶解させた樹脂溶液に加えた後、ペイントシェーカで2 時間分散させ、電荷発生層用塗布液を調製した。この電 荷発生層用塗布液をアルミニウム蒸着のポリエステルフ 乾燥後の膜厚が0.3μmになるように塗布して電荷発 生層を形成した。

[0173]

【化16】

【0174】次に、表1に示した例示化合物No.4の エナミン化合物8重量部と、ポリカーボネート樹脂(帝 人化成社製C-1400)10重量部とをTHF80重 量部に溶解させて電荷輸送層用塗布液を調製した。この 電荷輸送層用塗布液を先に形成した電荷発生層上に、ベ ーカアプリケータにて乾燥後の膜厚が10μmになるよ うに塗布して電荷輸送層を形成した。

【0175】このようにして図1に示した層構成を有す る積層型の電子写真感光体を作製した。

【0176】〔実施例2~6〕例示化合物No.4に代※

※えて、表1~59に示した例示化合物No. 74, 15 1,197,230および329のエナミン化合物を用 いた以外は、実施例1と同様にして、5種類の電子写真 感光体を作製した。

【0177】〔比較例1〕例示化合物No.4に代え て、下記構造式(14)で示される比較化合物Aを用い 40 た以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製 した。

[0178]

【化17】

【0179】〔評価1〕以上の実施例1~6および比較★50★例1で作製した電子写真感光体について、表面分析装置

8.6

(理研計器社製AC-1)を用いてイオン化ポテンシャルを測定した。また、これらの電子写真感光体の上部表面に金を蒸着した後、室温、減圧下においてTime-of-Flight法によって移動度を測定した。これ*

* らの評価結果を表60に示す。なお移動度については、 電界強度が $2.5 \times 10^5 \text{V/c}$ mのときの値を示す。

【0180】 【表60】

	電荷輸送物質	イオン化ポテンシャル (eV)	移動度 (cm²/V·sec)
実施例 1	例示化合物 4	5.50	4.2 x 10 ⁻⁴
実施例 2	例示化合物 74	5.63	3.2 x 10 ⁻⁵
実施例3	例示化合物 151	5.45	1.0 x 10 ⁻³
実施例 4	例示化合物 197	5.65	4.7 x 10 ⁻⁵
実施例 5	例示化合物 230	5.50	5.8 x 10 ⁻⁴
実施例 6	例示化合物 329	5.10	7.7 x 10 ⁻⁴
比較例1	比較化合物A	5.40	1.2 x 10 ⁻⁶

【0181】表60の結果から、実施例のエナミン化合物は、現在広く使用されている比較化合物AなどのTPD(Triphenylamine dimer)と比較して、同程度のイオン化ポテンシャルでありながら、1~3オーダー高い移動度を有していることが判った。

【0182】〔実施例7〕A12O3およびZrO2で表面処理を施した樹枝状形状の酸化チタン(石原産業社製TTO-D-1)9重量部と、共重合ナイロン樹脂(東レ社製CM8000)9重量部とを、1,3-ジオキソラン41重量部とメチルアルコール41重量部との混合溶剤に加え、ペイントシェーカを用いて12時間分散させ、中間層用塗布液を調製した。調製した中間層用塗布液をアルミニウム基板上に、ベーカアプリケータにて乾※

%燥後の膜厚が 1μ mになるように塗布し、中間層を形成した。

【0183】次いで、下記構造式(15)で示されるア ゾ化合物2重量部を、THF97重量部にブチラール樹 20 脂(積水化学社製BX-1)1重量部を溶解させた樹脂 溶液に加えた後、ペイントシェーカで10時間分散さ せ、電荷発生層用塗布液を調製した。この電荷発生層用 塗布液を先に形成した中間層の上に、ベーカアプリケー 夕にて乾燥後の膜厚が0.3μmになるように塗布して 電荷発生層を形成した。

【0184】 【化18】

$$F_3C$$
 OH
 N
 N
 HO
 OH
 F_3C
 CF_3
 F_3C
 CF_3

【0185】次いで、表1に示した例示化合物No.4 のエナミン化合物10重量部と、ポリカーボネート樹脂 (三菱瓦斯化学社製Z200)14重量部と、2,6-40 ジーセーブチルー4ーメチルフェノール0.2重量部とをTHF80重量部に溶解させて電荷輸送層用塗布液を調製した。この電荷輸送層用塗布液を先に形成した電荷発生層上に、ベーカアプリケータにて乾燥後の膜厚が18μmになるように塗布して電荷輸送層を形成した。

【0186】このようにして図2に示した層構成を有する積層型の電子写真感光体を作製した。

【 0 1 8 7 】 〔実施例8~1 2 〕例示化合物No. 4 に 代えて、表1~5 9 に示した例示化合物No. 7 4, 1 5 1, 1 9 7, 2 3 0 および 3 2 9 のエナミン化合物を★50

- ★用いた以外は、実施例7と同様にして、5種類の電子写 真感光体を作製した。
- 0 【0188】〔比較例2〕例示化合物No.4に代えて、前記構造式(14)で示される比較化合物Aを用いた以外は、実施例7と同様にして電子写真感光体を作製した。

【0189】〔比較例3〕例示化合物No.4に代えて、下記構造式(16)で示される比較化合物Bを用いた以外は、実施例7と同様にして電子写真感光体を作製した。

[0190]

【化19】

8.8

【0191】〔実施例13〕実施例7と同様にして中間 10*【0196】〔比較例4および5〕電荷発生物質として 層用塗布液を調製し、これをアルミニウム基板上に乾燥 後の膜厚が1µmになるように塗布し、中間層を形成し た。

【0192】次に、前記構造式(15)で示されるアゾ 化合物 1 重量部、ポリカーボネート樹脂(三菱瓦斯化学 社製Z-400)12重量部、例示化合物No. 4の1 O重量部、3,5-ジメチル-3′,5′-ジーt-ブ チルジフェノキノン5重量部、2,6-ジーt-ブチル -4-メチルフェノールO.5重量部およびTHF65 を調製した。調製した感光層用塗布液を先に形成した中 間層上にベーカアプリケータにて塗布した後、110℃ で1時間、熱風乾燥し、乾燥膜厚20μmで感光層を形 成した。

【0193】このようにして図3に示した層構成を有す る単層型の電子写真感光体を作製した。

【0194】〔実施例14〕電荷発生物質として前記構 造式(15)で示されるアゾ化合物に代えて、X型無金 属フタロシアニンを用いた以外は、実施例7と同様にし て電子写真感光体を作製した。

【0195】〔実施例15~19〕電荷発生物質として 前記構造式(15)で示されるアゾ化合物に代えて、X 型無金属フタロシアニンを用い、電荷輸送物質として例 示化合物No.4に代えて、表1~59に示した例示化 合物No. 74, 151, 197, 230および329 のエナミン化合物を用いた以外は、実施例7と同様にし て、5種類の電子写真感光体を作製した。

前記構造式(15)で示されるアゾ化合物に代えて、X 型無金属フタロシアニンを用い、電荷輸送物質として例 示化合物No. 4に代えて、前記構造式(14)で示さ れる比較化合物Aおよび前記構造式(16)で示される 比較化合物Bを用いた以外は、実施例7と同様にして、 2種類の電子写真感光体を作製した。

【0197】〔評価2〕以上の実施例7~19および比 較例2~5で作製した電子写真感光体を、静電複写紙試 験装置(川口電機社製EPA-8200)を用いて評価 重量部をボールミルで12時間分散し、感光層用塗布液 20 した。測定は、22℃/65%RHの常温/常湿環境下 (N/N環境下)、および、5℃/20%RHの低温/ 低湿環境下(L/L環境下)のそれぞれにおいて行っ た。初期特性の評価として、露光によって電位を半減さ せるのに要した露光量である感度($E_{1/2}$ $\lceil \mu J / c \rceil$ m²])、感光体に-5kVを印加したときの帯電電位 (V₀ [V])、および、露光10秒後の残留電位(V_r [V])を測定した。露光には、電荷発生物質として前 記構造式(15)のアゾ化合物を用いた感光体の場合は 1μW/cm²の白色光を用い、X型無金属フタロシア 30 ニンを用いた感光体の場合はモノクロメータにて分光し た波長780nm、 $1 \mu W/cm^2$ の光を用いた。さら に、繰返し特性の評価として、帯電、露光および除電を 5000回繰返した後の感度(E1/2)、帯電電位 (V_0) 、および残留電位 (V_r) を測定した。これらの 評価結果を表61に示す。

[0198]

【表61】

				N/N; 22°C/65%RH					L/L:5°C/20%RH						
	電荷発生物質	電荷発生物質	電荷発生物質 電荷輸送物質			初期特性		篠返し特性		初期特性			繰返し特性'		
			$E_{1/2}(\mu \text{ J/cm}^2)$	V₀(V)	V, (V)	E _{1/2} (μ J/cm²)	V ₀ (V)	V, (V)	E _{1/2} (#J/cm)	V ₀ (V)	V, (V)	$E_{1/2}(\mu J/ca^2)$	V ₀ (V)	V. (V)	
実施例7	アリ化合物(15)	例示化合物 4	0.14	-584	-10	0.15	-575	-14	0.14	-585	-14	0.15	-575	-18	
実施例B	アゾ化合物(15)	例示化合物 74	0.19	-582	-15	0.20	-573	-20	0.21	-586	29	0.22	-574	-35	
実施例9	アゾ化合物(15)	例示化合物 151	0.11	-579	-6	0.12	-578	-10	0.11	-581	-10	0.11	-571	•15	
実施例10	アゾ化合物(15)	例示化合物 197	0.18	-580	-14	0.18	-574	-16	0.19	-586	-25	0.20	-569	-31	
実施例)1	アソ化合物(15)	例示化合物 230	0.13	-584	-10	0,13	-570	-12	0.13	-587	-15	0.13	-572	-19	
実施例12	アリ化合物(15)	舒示化合物 329	0.14	-582	-8	0.15	-569	-12	0.14	-679	-12	0.15	575	-17	
比較例2	アリ化合物(15)	比較化合物A	0.20	-578	-35	0.22	-576	-36	0.42	-579	-50	0.45	-571	-51	
比較例3	アリ化合物(15)	比較化合物B	0.21	-591	-40	0.26	-589	-54	0.45	-581	-65	0.51	-579	-65	
実施例13	アゾ化合物(15)	例示化金物 4	0.22	552	19	0.25	545	22	0.23	554	22	0.25	542	26	
実施例14	X型無金属フタロシアニン	例示化合物 4	0.09	-581	-7	0.10	-575	-10	0.09	-581	-10	0.10	-575	-15	
実施例15	×型製金属フタロシアニン	例示化合物 74	0.11	-580	-12	0.12	-572	-15	0.13	-582	-18	0.15	-57↑	-25	
実施例16	X型調金属フタロシアニン	例示化合物 151	80,0	-585	-5	0.07	-570	-8	0.08	-579	-9	0.08	-572	-12	
実施例17	X型銀金属フタロシアニン	例示化合物 197	0.12	-579	-14	0.12	-569	19	0.15	-583	-19	0.16	-572	-25	
実施例18	X型海金属フタロシアニン	例示化合物 230	0.10	-584	-5	0.11	-676	-9	0.10	-581	-12	0.12	-570	-15	
実施例19	X 型集会属フタロシアニン	例示化合物 329	0.10	-583	-5	0.12	-577	-10	0.11	-579	-10	0.11	-569	-13	
比較例4	X型無金属フタロシアニン	比較化合物A	0,15	-586	-25	0.17	-576	-27	0.36	-580	-45	0.38	-578	-46	
比較例5	X重無金属フタロシアニン	比較化合物8	0.15	-581	-30	0.19	-575	-4D	0.38	-579	-50	0.45	-570	-59	

【0199】〔実施例20〕A1203およびZr02で ※製TTO-D-1)9重量部と、バインダ樹脂として共 表面処理を施した樹枝状形状の酸化チタン(石原産業社※50 重合ナイロン樹脂(東レ社製CM8000)9重量部と

を、1、3-ジオキソラン41重量部とメチルアルコー ル41重量部との混合溶媒に加えた後、ペイントシェー カにて8時間分散させ、中間層用塗布液を調製した。調 製した中間層用塗布液を塗工槽に満たし、導電性支持体 として直径40mm×全長340mmのアルミニウム製 の円筒状支持体を浸漬し、この導電性支持体の表面に中 間層用塗布液を塗布した。この浸漬塗布法によって、膜 厚1. 0μmの中間層を導電性支持体上に形成した。

【0200】次いで、電荷発生物質として、CuKα特 性X線による回折スペクトルにおいて、ブラッグ角(2 10 Oと同様にして電子写真感光体を作製した。 $\theta\pm0.2^{\circ}$)で、少なくとも27.3°に明確な回折 ピークを有するオキソチタニルフタロシアニン顔料2重 量部と、ポリビニルブチラール樹脂(積水化学社製エス レックBM-S)1重量部と、メチルエチルケトン97 重量部とを混合し、ペイントシェーカにて分散処理して 電荷発生層用塗布液を調製した。調製した電荷発生用塗 布液を前述の中間層と同様の方法で塗布し、膜厚0.4 μmの電荷発生層を先に形成した中間層上に形成した。

【0201】次いで、表9に示した例示化合物No.5 7のエナミン化合物10重量部、ポリカーボネート樹脂 20 (三菱エンジニアリングプラスチック社製ユーピロンZ 200)20重量部、2,6-ジーt-ブチルー4-メ チルフェノール1重量部、およびジメチルポリシロキサ ン(信越化学工業社製KF-96)1重量部を、THF に溶解して固形分23重量%の電荷輸送層用塗布液を調 製した。調製した電荷輸送層用塗布液を浸漬塗布法によ り先に形成した電荷発生層上に塗布した後、110℃で 1時間乾燥して乾燥膜厚23μmの電荷輸送層を形成 し、電子写真感光体を作製した。

【0202】〔実施例21および22〕例示化合物N o. 57に代えて、表1~59に示した例示化合物N * * o. 154および272のエナミン化合物を用いた以外 は、実施例20と同様にして、2種類の電子写真感光体 を作製した。

9.0

【0203】〔比較例6〕例示化合物No.57に代え て、前記構造式(14)で示される比較化合物Aを用い た以外は、実施例20と同様にして電子写真感光体を作 製した。

【0204】〔実施例23〕電荷輸送層用塗布液のポリ カーボネート樹脂を25重量部とした以外は、実施例2

【0205】〔実施例24および25〕電荷輸送層用塗 布液のポリカーボネート樹脂を25重量部とし、例示化 合物No. 57に代えて、表1~59に示した例示化合 物No. 154および272のエナミン化合物を用いた 以外は、実施例20と同様にして、2種類の電子写真感 光体を作製した。

【0206】〔評価3〕以上の実施例20~25および 比較例6で作製した電子写真感光体を、プロセススピー ドを117mm/secとしたデジタル複写機(シャー プ社製AR-C150)に搭載し、耐久性試験として、 初期の膜厚と40、000枚の実写Aging終了後の 膜厚を測定し、その差である膜減り量△dを求めた。ま た、電気特性の安定性試験として、22℃/65%RH のN/N環境下における帯電電位V₀およびレーザ露光 後の表面電位V_L、ならびに5℃/20%RHのL/L 環境下にしたときの表面電位を測定し、これとN/N環 境下の表面電位VLとの差である電位変動 ΔVLを求め た。AVLの欄に示した負符号は電位の絶対値の低下を 表す。これらの評価結果を表62に示す。

30 [0207] 【表62】

	電荷輸送物質	電荷輸送物質/	膜波り量	N/N-義	L/L·電位変動		
	144 PT 118 AC 1913 PL	パインダー樹脂	Δd (μm)	V ₀ (V)	V _L (V)	ΔV _L (V)	
実施例20	例示化合物 57	10/20	4.5	-521	-42	-21	
実施例2 1	例示化合物 154	10/20	4.4	-519	-32	-15	
実施例22	例示化合物 272	10/20	4.5	-520	-36	-18	
上較例6	比較化合物A	10/20	4.3	-518	-102	-70	
実施例23	例示化合物 57	10/25	3.3	-522	-46	-28	
実施例24	例示化合物 154	10/25	3.4	-523	-37	-20	
実施例25	例示化合物 272	10/25	3.4	-525	-43	-25	

【0208】表61および62の結果から、実施例の電 子写真感光体は比較例に比べ、実施例のエナミン化合物 が高い移動度を有するため、高感度であることが判っ た。また、L/L環境下においても各種電気特性は良好 で、電荷輸送物質であるエナミン化合物に対するバイン ダ樹脂の比率を高くして、電荷輸送層中のバインダ樹脂 の含有率を高くした状況下においても良好な電気特性を 有することが判った。

【0209】以上の結果から、本発明のエナミン化合物 を用いれば、高感度、高耐久性を有する電子写真感光体 を提供することができることが判った。

[0210]

【発明の効果】以上のように本発明によれば、特定の構※50 面図である。

※造を有することによって、電荷移動度の高い有機系の光 導電性材料であるエナミン化合物を無機系の光導電性材 40 料と比べて低コストで得ることができる。

【0211】また本発明によれば、前記特定の構造を有 するエナミン化合物を電荷輸送物質として感光層中に含 有させることによって、高感度で耐久性に優れ、低温環 境下および高速プロセスで用いた場合にもその電気特性 が低下しない電子写真感光体および画像形成装置を得る ことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】電荷発生層5上に電荷輸送層6を有する積層型 感光層を有する電子写真感光体の一例を模式的に示す断

91

【図2】図1の電子写真感光体において中間層8を有する例を示す断面図である。

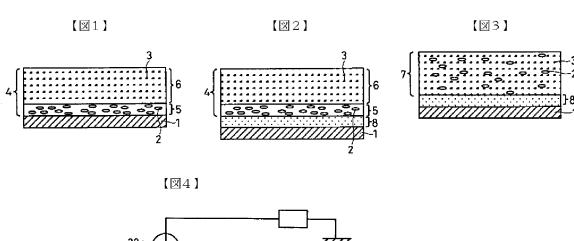
【図3】同一層中に電荷発生物質2および電荷輸送物質3を有する分散型感光層を有する電子写真感光体において中間層8を有する例を模式的に示す断面図である。

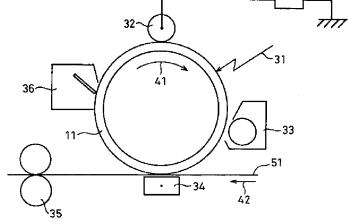
【図4】本発明の実施の形態による電子写真感光体を備える画像形成装置の概略構成を示す構成図である。

【符号の説明】

- 1 導電性支持体
- 2 電荷発生物質
- 3 電荷輸送物質
- 4,7 感光層

- 5 電荷発生層
- 6 電荷輸送層
- 8 中間層
- 11 電子写真感光体
- 31 半導体レーザ
- 32 帯電器
- 33 現像器
- 34 転写帯電器
- 35 定着器
- 10 36 クリーナ
 - 51 転写紙





フロン	トページ	の続き
-----	------	-----

(51) Int. Cl. ⁷		識別記号	FI	テーマコード(参考)
G03G	5/06	3 1 4	G03G 5/06	3 1 4 A
				314 B
				3 1 4 Z
		315		315B
				315C
				315D
		318		318B

Fターム(参考) 2H068 AA20 AA37 AA41 BA12 BA14

4C034 BA07

4C062 HH17

4H006 AA01 AB76 BJ50 BP30 BU46